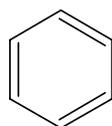
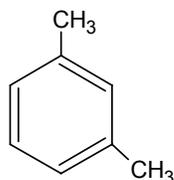


COMPUESTOS AROMATICOS

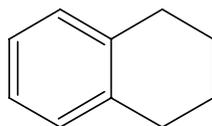
- LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS SE PUEDEN DIVIDIR EN DOS GRANDES GRUPOS:
 - COMPUESTOS ALIFÁTICOS (ALIPHATIC” , “FATTY”, GRASAS)
 - COMPUESTOS AROMÁTICOS (FRAGANCIAS O AROMATICOS)
- LOS ALIFATICOS COMPRENDEN LOS COMPUESTOS DE CADENA ABIERTA, INCLUYENDO LOS ALCANOS, ALQUENOS, ALQUINOS Y SUS ANÁLOGOS CICLICOS.
- LOS AROMÁTICOS, INCLUYEN EL BENCENO Y COMPUESTOS QUE TIENEN COMPORTAMIENTO QUÍMICO SIMILAR. AGRUPA LAS MOLÉCULAS QUE CONTIENEN UNO O VARIOS ANILLOS BENCÉNICOS.
- EL ANILLO BENCÉNICO O BENCENO (C_6H_6) ES UN NÚCLEO DEL 1,3,5-CICLO HEXA TRIENO Y PUEDE ESTA SUSTITUIDO POR CADENAS O GRUPOS ALIFÁTICOS, CICLOALIFÁTICOS O FUSIONADOS A OTROS ANILLOS BENCENICOS.



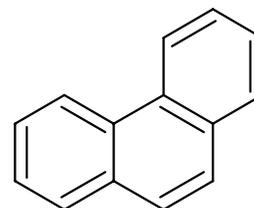
benceno



m-xileno
(1,3-dimetilbenceno)



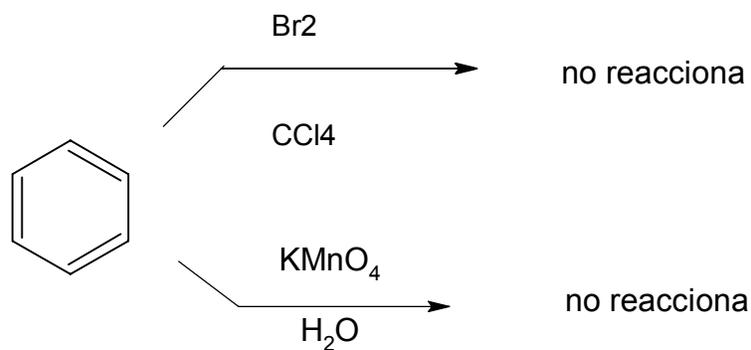
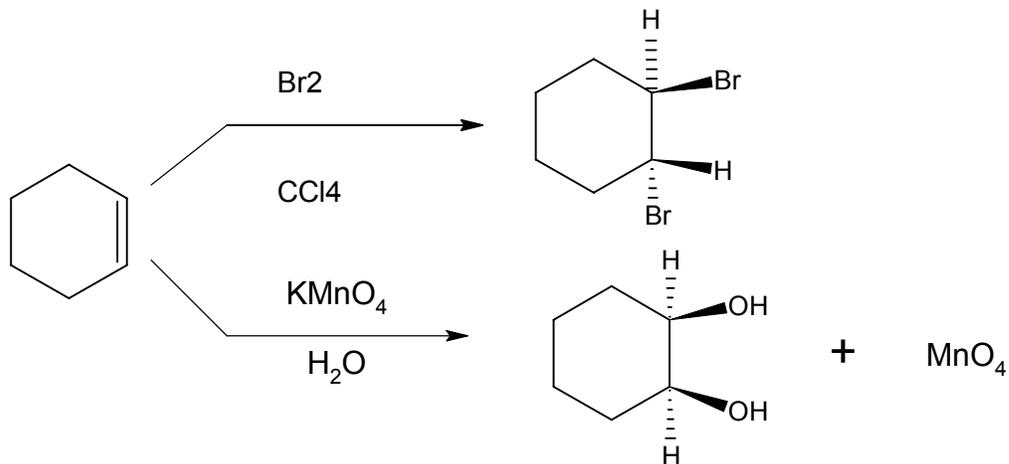
1,2,3,4-tetrahidronaftaleno



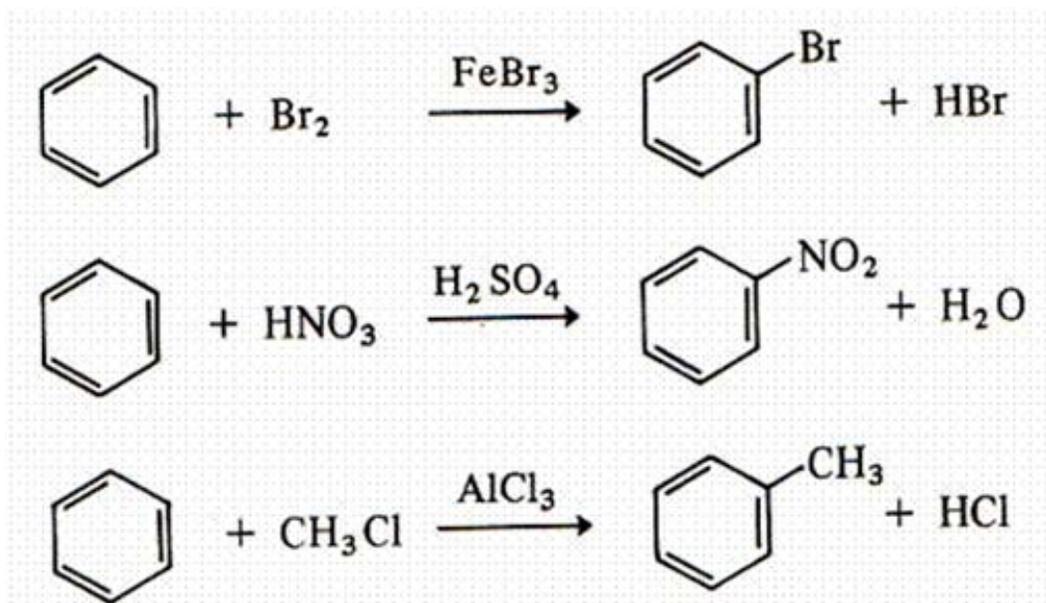
fenantreno

- A PESAR DE QUE LA ESTRUCTURA FUNDAMENTAL DE ESTOS HIDROCARBUROS ES UN POLIENO CICLICO, SU COMPORTAMIENTO QUÍMICO DIFIERE RADICALMENTE DEL DE LOS ALQUENOS POR LO QUE SE DEBEN TRATAR COMO UNA CLASE PARTICULAR.

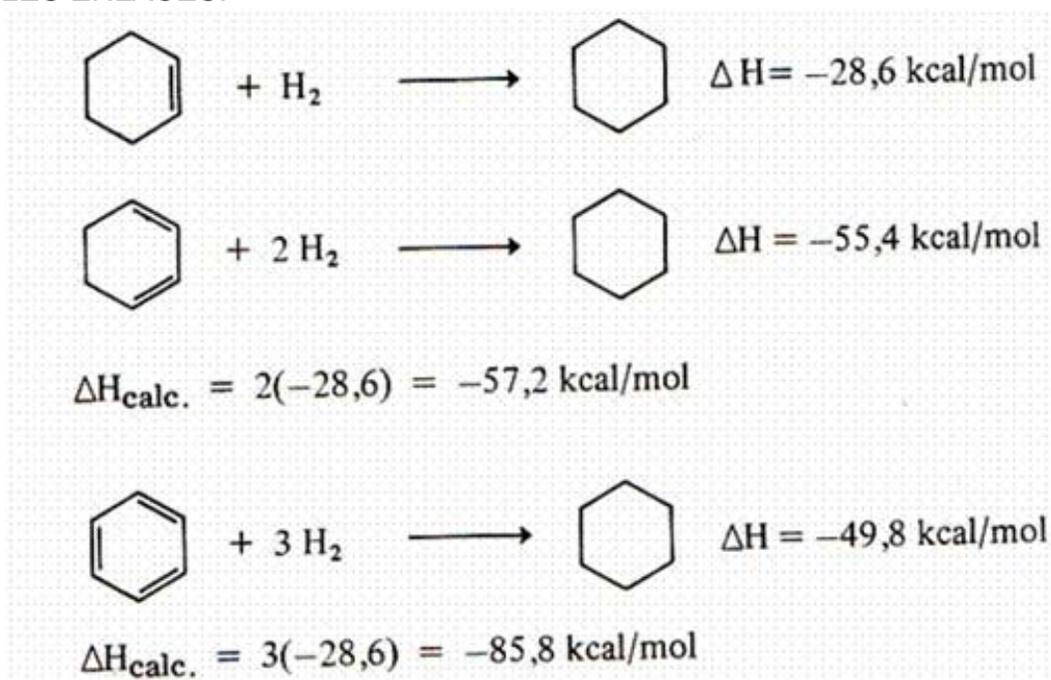
- A DIFERENCIA DE LAS OLEFINAS EL BENCENO NO ADICIONA BROMO EN SOLUCIÓN DE TETRACLORURO DE CARBÓN, NI SE OXIDA CON KMnO_4 ACUOSO.



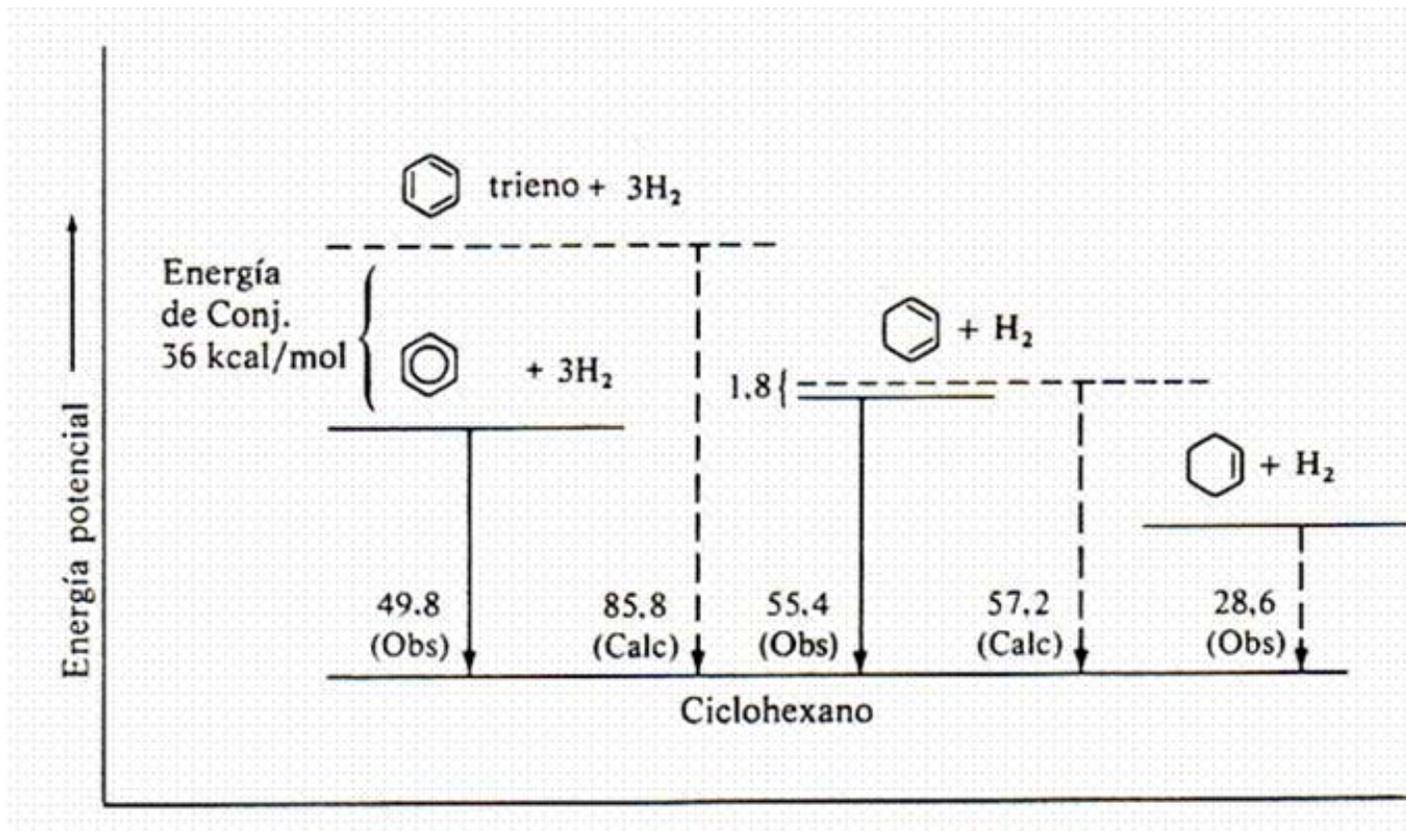
- POR EL CONTRARIO EN PRESENCIA DE CIERTOS CATALIZADORES EL BENCENO ES CAPAZ DE SUFRIR REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN LUGAR DE LA ADICIÓN NORMAL DE ALQUENOS, DE ACUERDO CON LAS SIGUIENTES REACCIONES:



- CUANDO SE ESTUDIA LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA, (QUE A DIFERENCIA DE LOS ALQUENOS REQUIERE CONDICIONES MUCHOS MÁS FUERTES, ALTAS TEMPERATURAS Y PRESIONES) SE ENCUENTRA QUE EL CALOR DE REACCIÓN NO CORRESPONDE AL QUE SE ESPERARÍA DE LA HIDROGENACIÓN DE 3 DOBLES ENLACES:

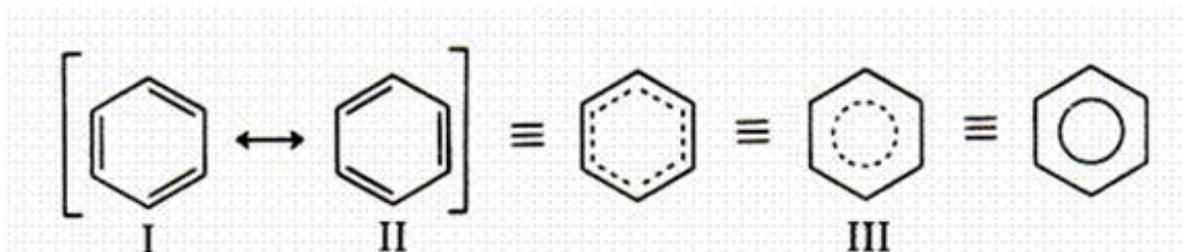


- ESTOS RESULTADOS ESQUEMATIZADOS EN LA SIGUIENTE FIGURA PERMITE VER QUE LA ESTRUCTURA DEL BENCENO ES MÁS ESTABLE QUE LA ESTRUCTURA HIPOTÉTICA DE UN CICLOHEXATRIENO EN LA CUAL CADA ENLACE DOBLE SE COMPORTARÍA COMO TÍPICAMENTE OLEFÍNICO.



- TAL ESTABILIZACIÓN (LA DIFERENCIA DE CONTENIDO ENERGÉTICO ENTRE LA ESTRUCTURA HIPOTÉTICA DEL CICLOHEXATRIENO Y LA REAL DEL BENCENO) ES DE 36 KCAL/MOL.
- LA ESTABILIZACIÓN QUE SE OBTIENE PARA EL ARREGLO PARTICULAR DE 3 DOBLES ENLACES ALTERNADOS EN UN SISTEMA CICLICO DE 6 MIEMBROS HA SIDO EXPLICADO POR LA TEORÍA DE LA RESONANCIA.
- SI ES POSIBLE POSTULAR DIFERENTES DISTRIBUCIONES ELECTRÓNICAS PARA UN MISMO CONJUNTO DE NUCLEOS LA MEJOR DESCRIPCIÓN DE LA MOLÉCULA ES AQUELLA QUE TIENE EN CUENTA TODAS ESAS DISTRIBUCIONES.
- LA SUPERPOSICIÓN DE TODOS ESTOS ARREGLOS SIEMPRE SERÁ MÁS ESTABLE QUE LA DE CUALQUIERA DE LAS DISTRIBUCIONES AISLADAS.

- EN TERMINOS DE LA TEORIA DE LA RESONANCIA EL BENCENO ES UNA MOLÉCULA QUE SE DESCRIBE POR LA CONTRIBUCIÓN DE LAS DOS ESTRUCTURAS CANÓNICAS I Y II, LAS CUALES CONTRIBUYEN POR IGUAL AL LLAMADO HÍBRIDO DE RESONANCIA QUE SE PUEDE REPRESENTAR COMO III.



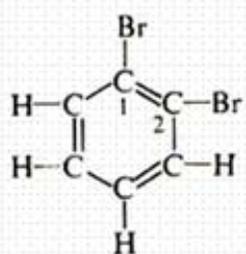
- SI LA DISTRIBUCIÓN DE LOS ELECTRONES QUE FORMAN LOS DOBLES ENLACES ALTERNADOS EN I ESTÁ DESCRITA POR LA FUNCIÓN DE ONDA Ψ_1 Y LA DISTRIBUCIÓN DE ELECTRONES DE LA ESTRUCTURA II POR Ψ_{ii} , LA FUNCIÓN DE ONDA DEL BENCENO COMO HÍBRIDO DE RESONANCIA Ψ VENDRÁ DADA POR:

$$\Psi_{\text{BENCENO}} = a_I \Psi_I + a_{II} \Psi_{II}$$

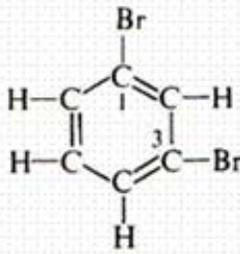
- DONDE a_I y a_{II} REPRESENTA LA CONTRIBUCIÓN DE CADA UNA DE ESTAS FUNCIONES DE ONDA AL HÍBRIDO.

NOMENCLATURA (D.MARCANO Y L.CORTÉS, QUÍMICA ORGÁNICA, P.172)

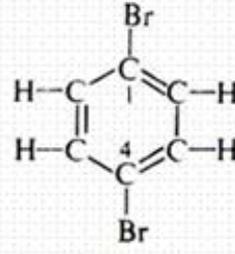
- LOS DERIVADOS MONOSUSTITUIDOS DEL BENCENO SIMPLEMENTE SE DESIGNAN AGREGANDO EL NOMBRE DEL SUSTITUYENTE AL DEL BENCENO.
- PARA DERIVADOS DISUSTITUIDOS ES NECESARIO INDICAR LAS POSICIONES DE LA SUSTITUCIÓN.
- DADA LA SIMETRÍA DEL BENCENO, HABRÁ TRES POSIBLES ARREGLOS PARA LA DISUSTITUCIÓN: LA 1,2; LA 1,3 Y LA 1,4.
- ESTOS PATRONES DE SUSTITUCIÓN SE DENOMINAN MÁS FRECUENTEMENTE: ORTO (o-); META(m-) Y PARA (p-), RESPECTIVAMENTE. PARA EL CASO PARTICULAR DE DIBROMOBENCENO, LAS TRES POSIBILIDADES SON:



1,2-Dibromobenzene

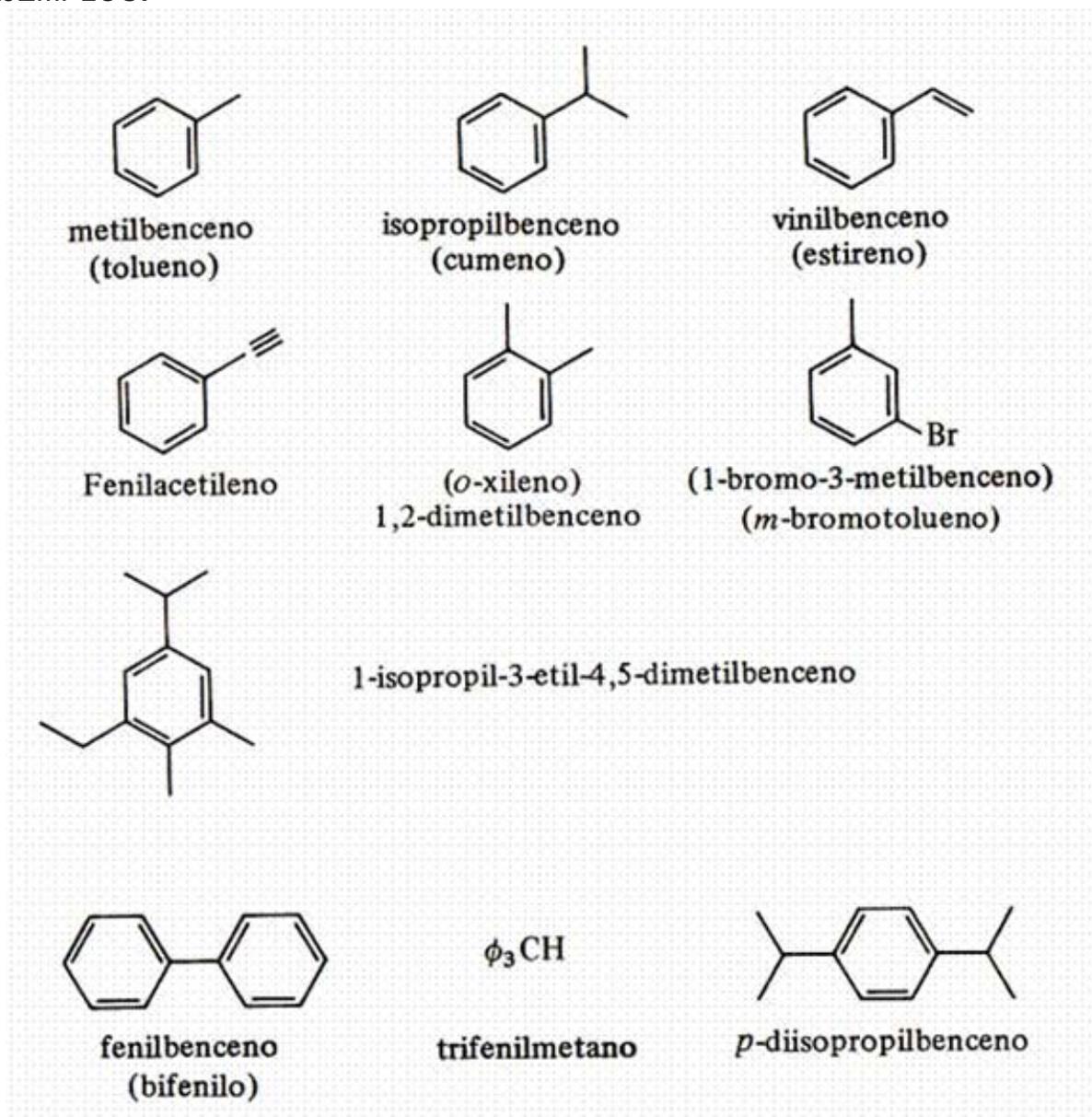


1,3-Dibromobenzene

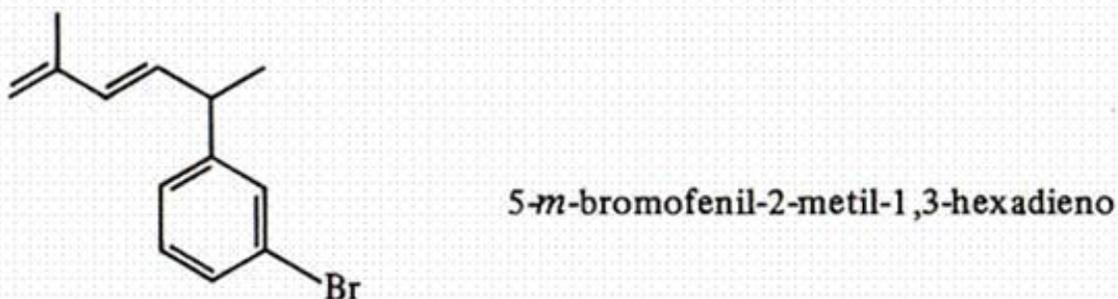
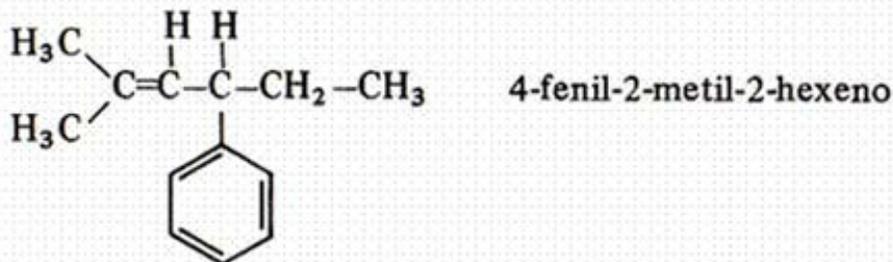


1,4-Dibromobenzene

- AL AUMENTAR EL NÚMERO DE SUSTITUYENTES SE INDICA LA POSICIÓN OCUPADA POR CADA UNO DE ELLOS DE MANERA TAL QUE LOS ÍNDICES SEAN LO MÁS BAJOS POSIBLE, INICIANDO LA NUMERACIÓN POR EL SUSTITUYENTE MÁS IMPORTANTE.
- HAY MOLÉCULAS QUE TIENEN NOMBRES COMUNES COMO ES EL CASO DEL TOLUENO Y XILENO, ETC.
- EL GRUPO ARILO $-C_6H_5$ SE CONOCE COMO FENIL Y SE REPRESENTA COMO ϕ .
- EJEMPLOS:

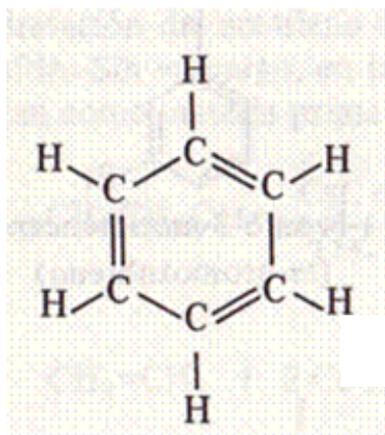


- PARA ESTRUCTURAS COMPLEJAS PUEDE RESULTAR CONVENIENTE DESIGNAR EL ANILLO AROMÁTICO COMO UN SUSTITUYENTE DE LA CADENA (GRUPO ARILO).

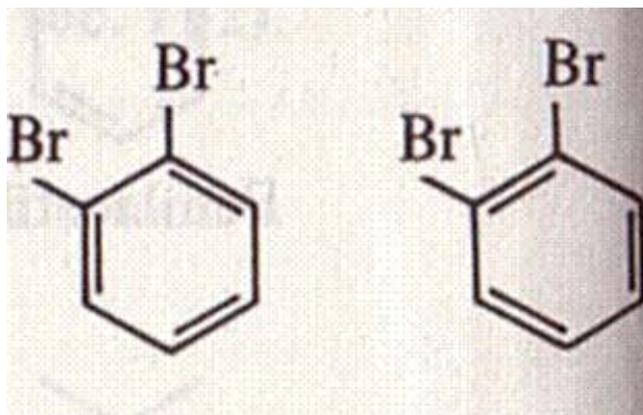


PROPIEDADES, AROMATICIDAD Y RESONANCIA

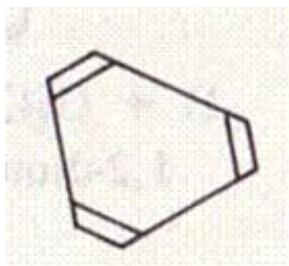
- DESDE EL PRIMER CUARTO DE SIGLO XIX SE CONOCÍAN LAS PROPIEDADES DE LA ESPECIE ORGÁNICA LLAMADA BENCENO Y SE SABÍA QUE SU FÓRMULA MOLECULAR ERA C₆H₆.
- EN 1865 AUGUSTO KEKULÉ PROPUSO LA PRIMERA FÓRMULA ESTRUCTURAL PARA EL BENCENO EN LA QUE SE ALTERNABAN ENLACES DOBLES Y SENCILLOS EN UN ANILLO DE 6 MIEMBROS.



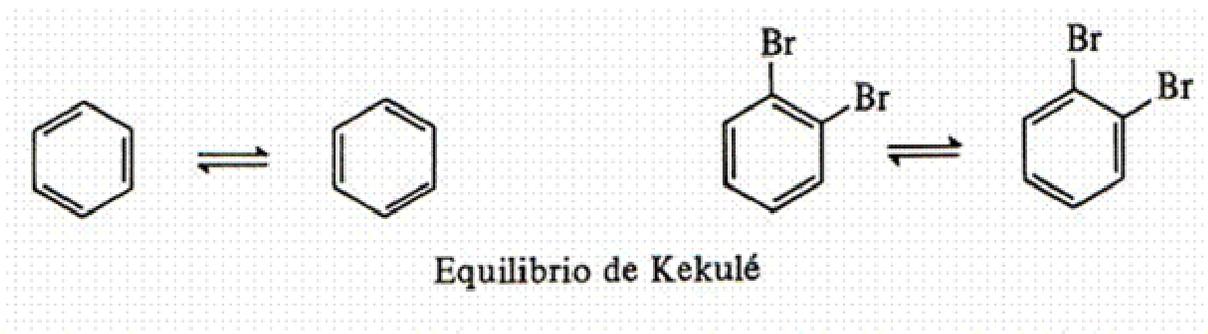
- ESTA ESTRUCTURA COLIDÍA CON EL HECHO DE QUE SE CONOCÍA UN SOLO DERIVADO DEL O-BROMOBENCENO Y DE ACUERDO AL MODELO KEKULÉ PODRÍAN EXISTIR DOS ESTRUCTURAS DIFERENTES SEGÚN QUE LOS CARBONOS BROMOSUSTITUIDOS ESTUVIESEN SEPARADOS POR UN ENLACE SENCILLO O POR UN DOBLE.



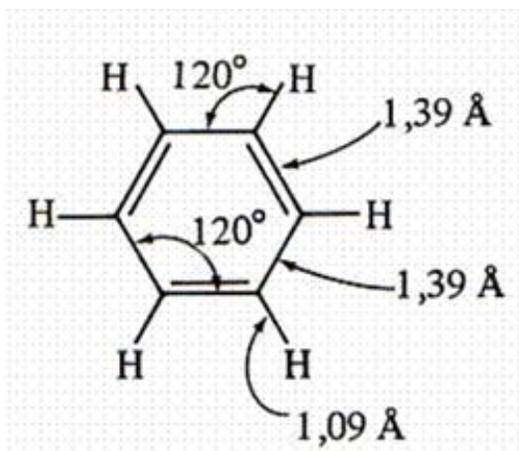
- DEBIDO A LA DIFERENCIA DE LONGITUD ENTRE ENLACES SIMPLES Y DOBLES PODÍA ESPERARSE QUE EL BENCENO EN LUGAR DE SER UN HEXÁGONO REGULAR FUESE UN POLÍGONO DISTORSIONADO.



- PARA RESOLVER ESTAS CONTRADICCIONES, KEKULÉ PROPUSO LA EXISTENCIA DE UN EQUILIBRIO MUY RÁPIDO ENTRE LAS DOS FORMAS DEL BENCENO,



- AÑOS DESPUÉS SE COMPROBÓ QUE ESTO NO ERA CIERTO Y SE PUDO ESTABLECER UNA ESTRUCTURA QUE ESTABA DE ACUERDO CON LOS PARÁMETROS MOLECULARES Y EL COMPORTAMIENTO QUÍMICO DE ESTAS MOLÉCULAS.



- FÍSICAMENTE SE HA DETERMINADO QUE EL BENCENO ES UNA MOLÉCULA PLANAR CON UNA GEOMETRÍA DE HEXÁGONO REGULAR CUYOS ÁTOMOS DE CARBONO ESTÁN SEPARADOS 1,397 Å Y LOS ÁNGULOS DE ENLACE C-C-C Y C-C-H SON DE 120°.
- SE OBSERVA QUE LA DISTANCIA DE ENLACE EN EL ANILLO BENCÉNICO ES LIGERAMENTE MAYOR QUE LA DE UN DOBLE ENLACE AISLADO Y MENOR QUE LA DE UN ENLACE SENCILLO.

LONGITUD DE ENLACE EN Å

	C-C	C=C	C-H
ALCANO	1,53	-	1,09
ALQUENO	-	1,34	1,07
BENCENO	1,397	1,397	1,09

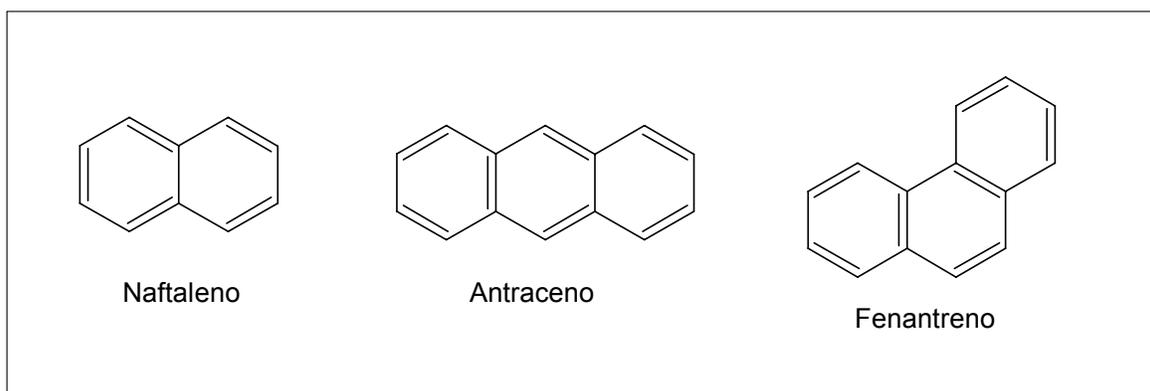
APLICACIONES

- LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS CLAVES INDUSTRIALMENTE SON EL BENCENO, TOLUENO, ETILBENCENO Y LOS ISÓMEROS o-, m- Y p- DEL XILENO.
- EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA O DE REFINACIÓN SE CONOCE AL PROCESO PARA OBTENER BENCENO, TOLUENO Y XILENO COMO BTX.
- EN LA TABLA MOSTRADA A CONTINUACIÓN SE DAN LOS VOLUMENES DE ESTOS AROMÁTICOS PRODUCIDOS EN EEUU, EUROPA Y JAPÓN.

PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS EN EEUU, EUROPA Y JAPON (EN 10⁶ TM)

PRODUCTOS	EEUU		EUROPA		JAPON	
	1985	1991	1985	1990	1985	1990
BENCENO	4,49	5,09	4,95	6,28	2,08	3,01
TOLUENO	2,26	3,04	2,43	2,20	0,8	1,08
o-,m-, p-XILENO	2,40	2,55	2,03	2,73	1,52	2,65
ETILBENCENO	3,88	4,34	3,25	4,08	1,65	2,65
NAFTALENO	0,14	0,12	0,2	0,23	0,13	0,19

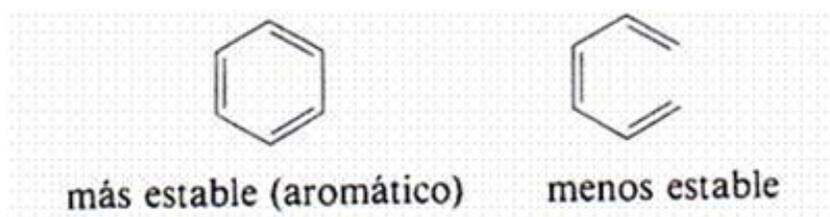
- LOS AROMÁTICOS CONDENSADOS COMO EL NAFTALENO Y EL ANTRACENO TIENE MENOR IMPORTANCIA.



- LOS AROMÁTICOS SE OBTIENE CASI EXCLUSIVAMENTE DE LOS COMBUSTIBLES FOSILES: CARBON Y PETRÓLEO. EN 1991, 92% DEL BENCENO PRODUCIDO EN EUROPA VENÍA DE PETRÓLEO Y SÓLO UN 8% DEL CARBÓN.
- EN 1990 EN LA REFINERIA EL PALITO FUE INAGURADO EL COMPLEJO BTX CON CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN DE 59MTMA, 17MTMA Y 49MTMA DE BENCENO, TOLUENO Y o-XILENO (E.BARBERII, EL POZO ILUSTRADO, CARACAS 1998, P.302).

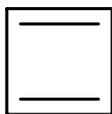
COMPUESTOS AROMÁTICOS, ANTIAROMÁTICOS Y NO AROMÁTICOS

- LA DEFINICIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS HA INCLUIDO COMPUESTOS CICLICOS QUE CONTIENEN DOBLES ENLACES CON ENERGÍAS DE RESONANCIAS EXCEPCIONALMENTE GRANDES.
- LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS DEBEN SATIFACER LOS SIGUIENTES CRITERIOS:
 1. SUS ESTRUCTURAS DEBE **SER CÍCLICAS**, CONTENIENDO CIERTO NÚMERO DE ENLACES **PI CONJUGADOS**.
 2. CADA ÁTOMO EN EL ANILLO DEBE TENER UN ORBITAL P NO HIBRIDIZADO.
 3. LOS ORBITALES P NO HIBRIDIZADOS DEBEN SOLAPARSE PARA FORMAR UN ANILLO CONTINUO DE ORBITALES PARALELOS. EN LA MAYOR PARTE DE LOS CASOS, LA ESTRUCTURA DEBE SER PLANA (O CASI PLANA) PARA TENER UN SOBRELAPAMIENTO EFECTIVO.
 4. LA DESLOCALIZACIÓN DE LOS ELECTRONES PI SOBRE EL ANILLO DEBE ORIGINAR UNA DISMINUCIÓN DE LA ENERGÍA ELECTRÓNICA.
- UN COMPUESTO ES ANTIAROMÁTICO SI CUMPLE LOS TRES PRIMEROS CRITERIOS PERO LA DESLOCALIZACIÓN DE LOS ELECTRONES PI SOBRE EL ANILLO, CAUSA UN AUMENTO DE LA ENERGÍA DE LOS ELECTRONES.
- LAS ESTRUCTURAS AROMÁTICAS SON MÁS ESTABLES QUE SUS CONTRAPARTES DE CADENAS ABIERTAS.
- POR EJEMPLO, EL BENCENO ES MÁS ESTABLE QUE EL 1,3,5-HEXATRIENO.

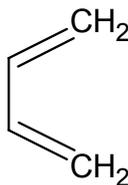


- EL CICLOBUTADIENO CUMPLE LOS TRES PRIMEROS CRITERIOS DE UN ANILLO CONTINUO CON ORBITALES P QUE SE SOLAPAN, PERO LA DESLOCALIZACIÓN DE LOS ELECTRONES PI OCASIONA UN AUMENTO DE LA ENERGÍA ELECTRÓNICA.

- EL CICLOBUTADIENO ES MENOS ESTABLE QUE SU CONTRAPARTE DE CADENA ABIERTA (1,3-BUTADIENO) ASÍ QUE ES **ANTIAROMÁTICO**.



menos estable (antiaromático)



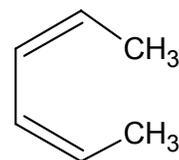
más estable

- UN COMPUESTO CICLICO QUE NO TIENE UN ANILLO CONTINUO DE ORBITALES P QUE SE SOLAPEN NO PUEDE SER AROMÁTICO NI ANTIAROMÁTICO, SE DICE QUE ES **NO AROMÁTICO** O ALIFÁTICO.
- SU ENERGÍA ELECTRÓNICA ES SEMEJANTE A LA DE SU CONTRAPARTE DE CADENA ABIERTA.
- POR EJEMPLO: EL 1,3-CICLOHEXADIENO ES CASI TAN ESTABLE COMO EL CIS,CIS-2,4HEXADIENO.



no aromático

← estabilidades semejantes →



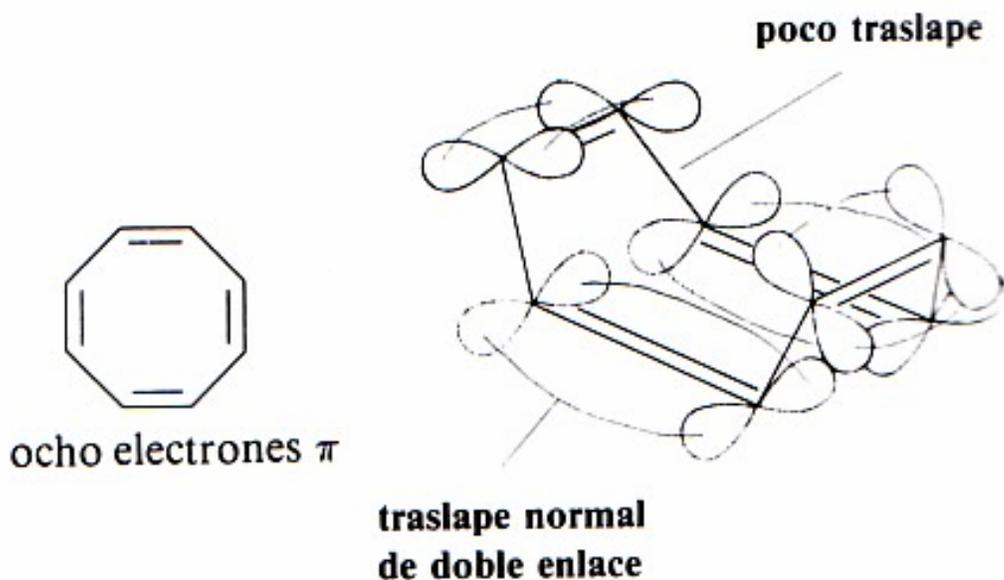
COMPUESTOS AROMATICOS

• REGLA DE HÜCKEL

- ERICH HÜCKEL DESARROLLO UN MÉTODO PARA PREDECIR CUALES ANULENOS (HIDROCARBUROS CICLICOS CON ENLACES SENCILLOS Y DOBLES ALTERNADOS) Y COMPUESTOS AFINES SON AROMÁTICOS Y CUÁLES ANTIAROMÁTICOS.
- PARA APLICAR LA REGLA DE HÜCKEL SE DEBE ESTAR SEGURO QUE EL COMPUESTO BAJO CONSIDERACIÓN CUMPLE CON LOS CRITERIOS DE UN SISTEMA AROMÁTICO O ANTIAROMÁTICOS.
- DEBE TENER UN ANILLO CONTINUO DE ORBITALES P QUE SE SOLAPEN Y UNA CONFORMACIÓN PLANA.
- **REGLA DE HÜCKEL: SI EL NÚMERO DE ELECTRONES PI EN EL SISTEMA CÍCLICO ES $(4N+2)$, SIENDO N UN NÚMERO ENTERO, EL SISTEMA ES**

AROMÁTICO. LOS SISTEMAS AROMÁTICOS COMUNES TIENEN 2, 6 Y 10 ELECTRONES π , PARA $N = 0, 1$ Y 2.

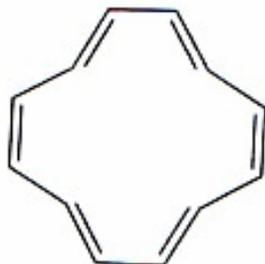
- **LOS SISTEMAS CON $4N$ ELECTRONES π , SIENDO N UN ENTERO, SON ANTIAROMÁTICOS.** EJEMPLOS COMUNES SON LOS SISTEMAS DE 4, 8 ó 12 ELECTRONES π .
- EL BENCENO ES UN [6]ANULENO, CON UN ANILLO CONTINUO π QUE SE SOLAPAN. HAY 6 ELECTRONES π EN EL BENCENO (TRES DOBLES ENLACES EN LA ESTRUCTURA) DE MODO QUE ES UN SISTEMA $(4N+2)$, DONDE $N=1$. LA REGLA DE HÜCKEL PREDICE QUE EL BENCENO SERÁ AROMÁTICO.
- EL CICLOBUTADIENO, [4]ANULENO TIENE UN ANILLO CONTINUO DE ORBITALES p QUE SE SOLAPAN PERO TIENE 4 ELECTRONES π (DOS DOBLES ENLACES EN LA ESTRUCTURA). LA REGLA DE HÜCKEL PREDICE QUE EL CICLOBUTADIENO SERÁ ANTIAROMÁTICO.
- EL CICLOOCTATETRAENO ES UN [8]ANULENO, CON 8 ELECTRONES π (CUATRO DOBLES ENLACES EN LA ESTRUCTURA).
- ES UN SISTEMA $4N$, EN DONDE $N=2$.
- AL APLICAR LA REGLA DE HÜCKEL AL CICLOOCTATETRAENO, SE PREDICE QUE ES UN COMPUESTO ANTIAROMÁTICO.
- SIN EMBARGO, EL CICLOOCTATETRAENO ES UN HIDROCARBURO ESTABLE CON UN PUNTO DE EBULLICIÓN DE 152°C . NO MUESTRA LA ALTA REACTIVIDAD ASOCIADA CON LA ANTIAROMATICIDAD, SIN EMBARGO TAMPOCO ES AROMÁTICO. SUS REACCIONES SON TÍPICAS DE ALQUENOS.
- DEBE RECORDARSE QUE LA APLICACIÓN DE LA REGLA DE HÜCKLE A UN COMPUESTO PROCEDE SI SE TRATA DE UN ANILLO CONTINUO DE ORBITALES p QUE SE SOBRELAPAN EN UN SISTEMA PLANO.



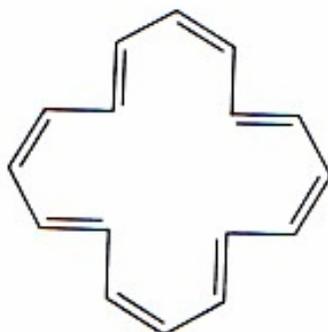
- EL CICLOOCTATETRAENO NO ES PLANO LO QUE EVITA EL SOBRELAPAMIENTO ENTRE ENLACES PI ADYACENTES.

ANULENOS DE ANILLO MÁS GRANDES

- COMO EL CICLOOCTATETRAENO, LOS ANULENOS MAYORES NO MUESTRAN ANTIAROMATICIDAD DEBIDO A QUE TIENEN LA FLEXIBILIDAD DE ADOPTAR CONFORMACIONES NO PLANAS.
- AUNQUE EL [12]ANULENO, [16]ANULENO Y [20]ANULENO SON SISTEMAS $4N$ (SIENDO $N = 3, 4, \text{ Y } 5$, RESPECTIVAMENTE) TODOS ELLOS REACCIONAN COMO POLIENOS PARCIALMENTE CONJUGADOS.



[12]anuleno

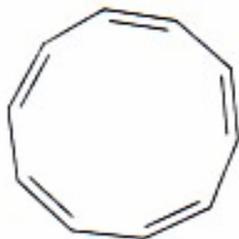


[16]anuleno

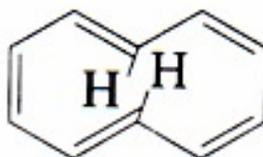


[20]anuleno

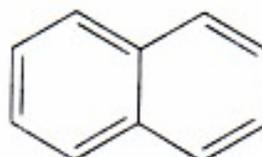
- LA AROMATICIDAD EN LOS ANULENOS MAYORES DEPENDE DE SI LA MOLÉCULA PUEDE ADOPTAR LA CONFORMACIÓN PLANA NECESARIA.
- EN EL [10]ANULENO CIS, LA CONFORMACIÓN PLANA REQUIERE DE UNA GRAN TENSIÓN DE LOS ÁNGULOS.
- EL ISÓMERO DEL [10]ANULENO CON DOS DOBLES ENLACES TRANS NO PUEDE ADOPTAR UNA CONFORMACIÓN PLANA DEBIDO A QUE DOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO INTERFIEREN ENTRE SI.
- NINGUNO DE ESTOS ISOMEROS DEL [10]ANULENO ES AROMÁTICO, AUNQUE TENGA $(4N+2)$ ELECTRONES PI, SIENDO $N=2$.
- SI SE ELIMINA LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO QUE INTERFIEREN EN EL ISÓMERO PARCIALMENTE TRANS, LA MOLÉCULA PUEDE SER PLANA.
- CUANDO SE SUSTITUYEN ESOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO CON UN ENLACE, SE OBTIENE EL COMPUESTO AROMÁTICO LLAMADO NAFTALENO.



todos cis
no aromático



dos trans
no aromático



naftaleno
aromático

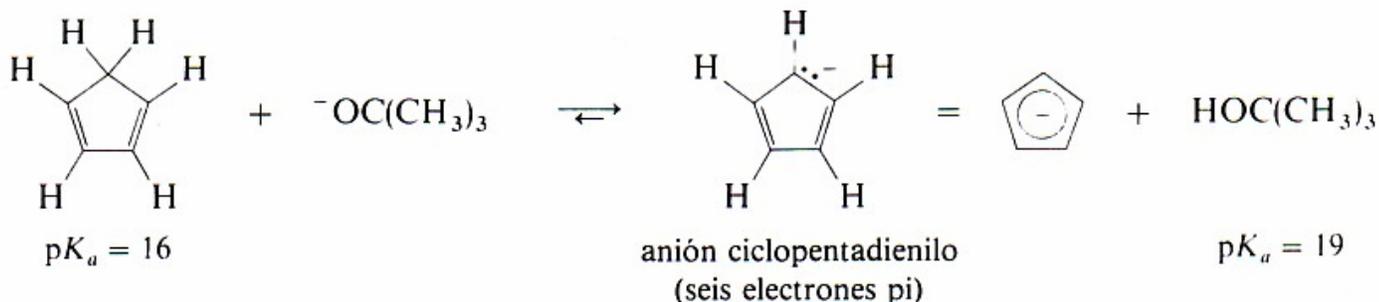
- ALGUNOS POLIENOS DE LOS ANULENOS MÁS GRANDE CON $(4N+2)$ ELECTRONES PI PUEDEN LOGRAR CONFORMACIONES PLANAS.
- POR EJEMPLO, EL [14]ANULENO Y EL [18]ANULENO TIENEN PROPIEDADES AROMÁTICAS.

IONES AROMÁTICOS

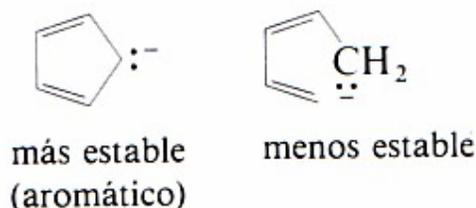
- LA REGLA DE HÜCKEL SE APLICA TAMBIÉN A SISTEMAS QUE TIENEN NÚMEROS IMPARES DE ÁTOMOS DE CARBONO Y QUE TIENEN CARGAS POSITIVAS O NEGATIVAS.
- A CONTINUACIÓN SE DESCRIBEN ALGUNOS IONES AROMÁTICOS COMUNES Y ALGUNAS DE SUS CONTRAPARTES ANTIAROMÁTICAS.

IONES CICLOPENTADIENILO

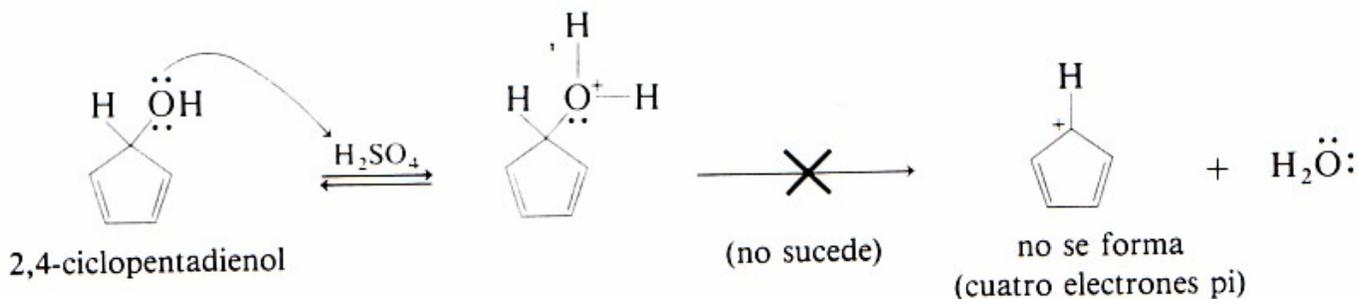
- UN SISTEMA CONSTITUIDO POR UN ANILLO DE 5 ÁTOMOS DE CARBONOS HIBRIDOS SP² ALINEADOS PARA FORMAR UN ANILLO CONTINUO CON 5 ELECTRONES PI, SERÍA NEUTRO CON UN RADICAL LIBRE.
- CON CUATRO ELECTRONES PI (CATION), LA REGLA DE HÜCKEL PREDICE QUE ESTE SISTEMA SERÍA ANTIAROMÁTICO.
- CON SEIS ELECTRONES PI (ANIÓN) ESA REGLA PREDICE QUE ES AROMÁTICO.
- COMO EL ANIÓN CICLOPENTADIENILO (SEIS ELECTRONES PI) ES AROMÁTICO, ES EXCEPCIONALMENTE ESTABLE EN COMPARACIÓN A OTROS CARBANIONES.
- PUEDE FORMARSE AL QUITARLE UN PROTÓN AL CICLOPENTADIENO, QUE ES MUY ÁCIDO PARA TRATARSE DE UN ALQUENO.
- EL CICLOPENTADIENO TIENE pK_a DE 16, EN COMPARACIÓN CON 46 PARA EL CICLOHEXENO.
- EL CICLOPENTADIENO ES CASI TAN ÁCIDO COMO EL AGUA Y MÁS ÁCIDOS QUE MUCHOS ALCOHOLES.



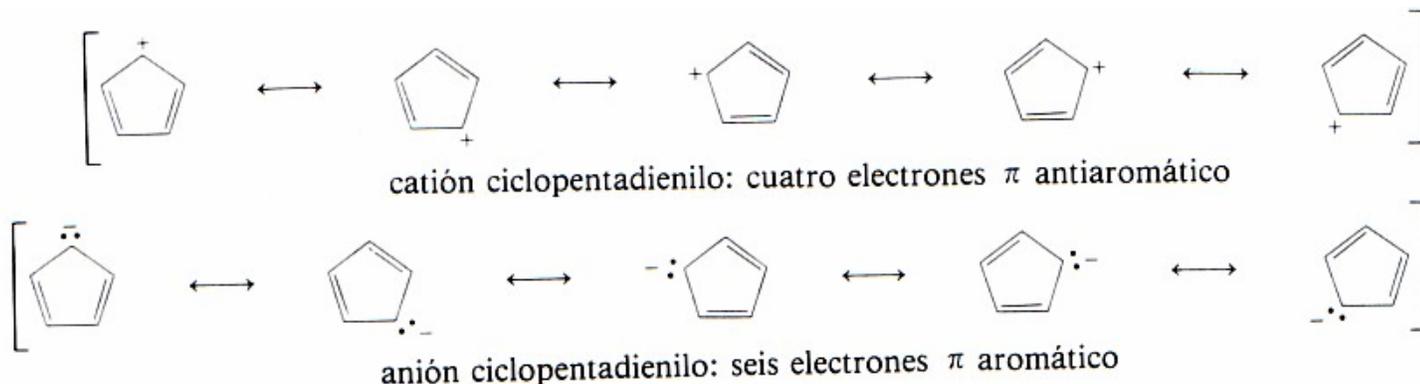
- EL CICLOPENTADIENO ES MÁS ÁCIDO DE LO ESPERADO PORQUE LA PERDIDA DE UN PROTÓN CONVIERTE AL DIENO NO AROMÁTICO EN EL ANIÓN CICLOPENTADIENILO, AROMÁTICO.
- CUANDO SE DICE QUE EL ANIÓN CICLOPENTADIENILO ES AROMÁTICO IMPLICA QUE ES MÁS ESTABLE QUE EL ION CORRESPONDIENTE DE CADENA ABIERTA



- LA REGLA DE HÜCKEL PREDICE QUE EL CATIÓN CICLOPENTADIENILO, CON CUATRO ELECTRONES PI, ES ANTIAROMÁTICO. DE ACUERDO CON ESTA PREDICCIÓN, EL CATIÓN CICLOPENTADIENILO NO SE FORMA FÁCILMENTE.
- EL 2,4-CICLOPENTADIENOL NO SE PROTONA Y PIERDE AGUA PARA DAR EL CATIÓN CICLOPENTADIENILO AUN EN ÁCIDO SULFURICO CONCENTRADO.
- ESTE CATIÓN ANTIAROMÁTICO SENCILLAMENTE ES DEMASIADO INESTABLE.



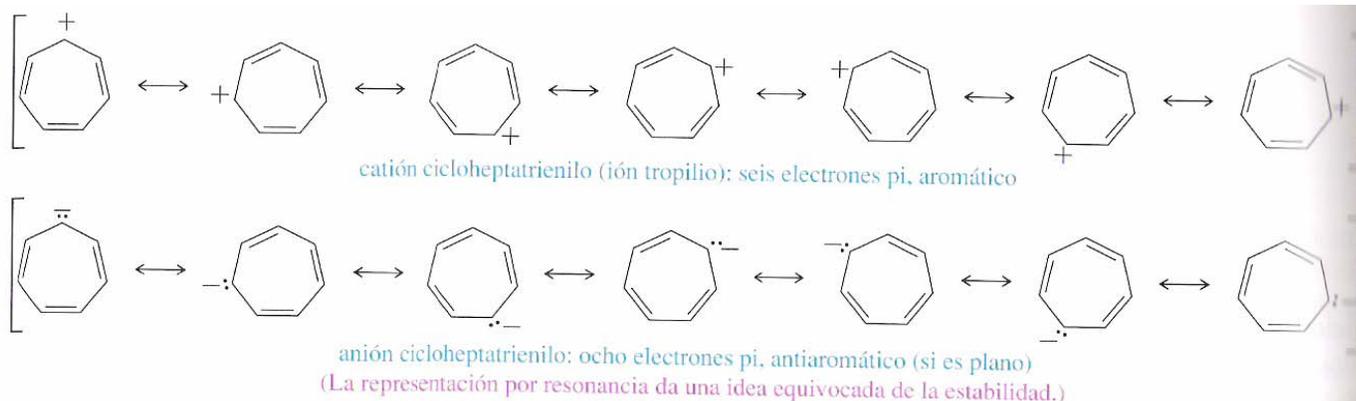
- DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA RESONANCIA, PODRÍAMOS ESPERAR DE MANERA INCORRECTA QUE LOS DOS IONES CICLOPENTADIENILO SEAN EXCEPCIONALMENTE ESTABLES.



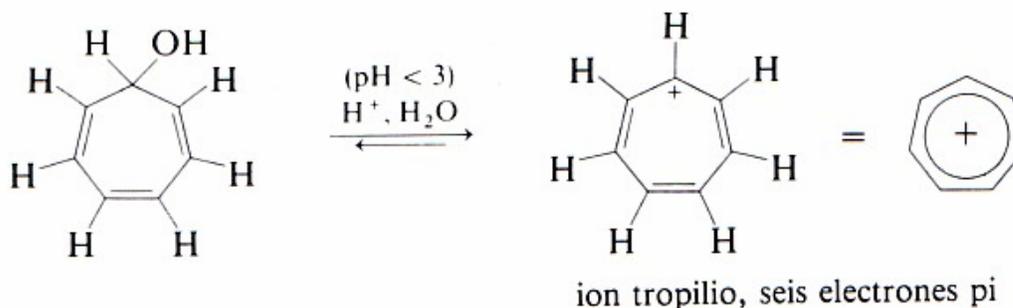
- CON SISTEMAS CICLICOS CONJUGADOS COMO ESTOS EL MÉTODO DE RESONANCIA NO PREDICE CORECTAMENTE LA ESTABILIDAD.
- LA REGLA DE HÜCKEL, BASADA EN LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES, PREDICE MUCHO MEJOR LA ESTABILIDAD PARA ESTOS SISTEMAS AROMÁTICOS Y ANTIAROMÁTICOS.

LOS IONES CICLOHEPTATRIENILO

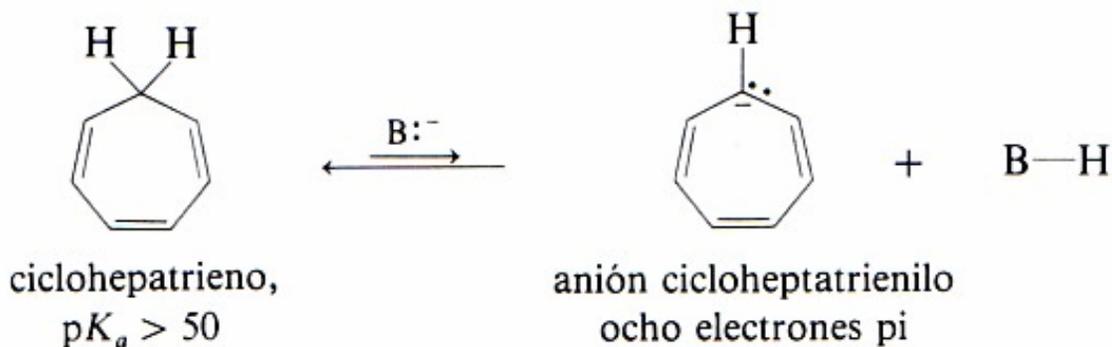
- SIMILARMENTE AL CASO DEL ANILLO DE CINCO MIEMBROS SE PUEDE IMAGINAR UN ANILLO PLANO CON SIETE MIEMBROS Y SIETE ORBITALES P ALINEADOS.
- EL CATIÓN TIENE SEIS ELECTRONES PI Y EL ANIÓN TIENE OCHO.
- UNA VEZ MÁS, PODEMOS DESCRIBIR LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIAS QUE PARECEN INDICAR LA CARGA, YA SEA POSITIVA DEL CATIÓN O NEGATIVA DEL ANIÓN, DESLOCALIZADA SOBRE LOS SIETE ÁTOMOS DEL ANILLO.
- SIN EMBARGO SABEMOS QUE EL SISTEMA DE SEIS ELECTRONES ES AROMÁTICO Y EL DE OCHO ELECTRONES ES ANTIAROMÁTICO (SI PERMANECE PLANO).



- EL CATIÓN CICLOHEPTATRIENILO SE FORMA FÁCILMENTE TRATANDO EL ALCOHOL CORRESPONDIENTE CON ÁCIDO SULFURICO DILUIDO (0,01).



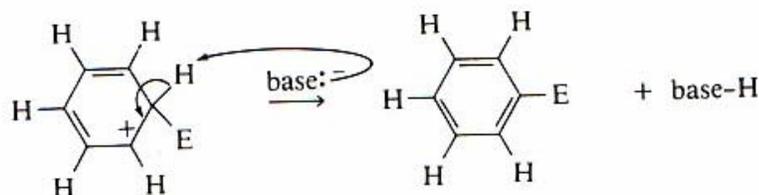
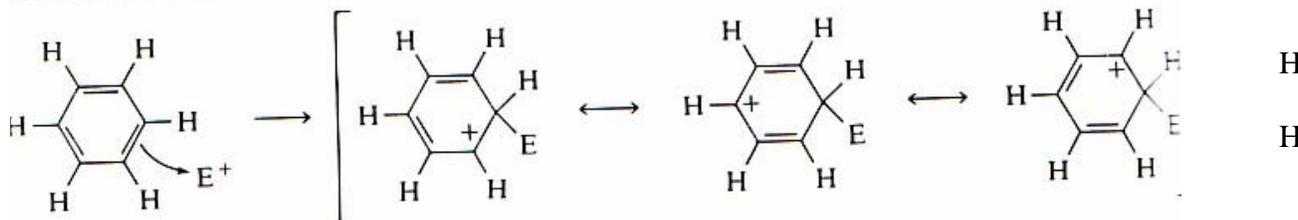
- ES EL PRIMER EJEMPLO DEL CATIÓN DE UN HIDROCARBURO QUE ES ESTABLE EN SOLUCIÓN ACUOSA.
- EL CATIÓN CICLOHEPTATRIENILO SE LLAMA ION TROPILIO.
- EN CONTRASTE CON LA FÁCIL FORMACIÓN DEL ION TROPILIO, ES DIFÍCIL PREPARAR EL ANIÓN CORRESPONDIENTE, PORQUE ES ANTIAROMÁTICO.
- LA ACIDEZ DEL CICLOHEPTATRIENO SE COMPARA CON LA DEL PROPENO Y EL ANIÓN ES MUY REACTIVO.



- ESTE RESULTADO CONCUERDA CON LA PREDICCIÓN DE HÜCKEL QUE INDICA QUE EL ANIÓN CICLOHEPTATRIENO ES ANTIAROMÁTICO.

SUSTITUCION ELECTROFILICA AROMÁTICA, S_EAr

- AUNQUE LOS ELECTRONES PI DEL BENCENO SON PARTE DE UN SISTEMA AROMÁTICO ESTABLE, ESTAN DISPONIBLES PARA ATACAR A UN ELECTRÓFILO FUERTE Y PRODUCIR UN CARBOCATIÓN.
- ESTE CARBOCATIÓN ESTABILIZADO POR RESONANCIA SE LE LLAMA COMPLEJO SIGMA, PORQUE EL ELECTRÓFILO ESTÁ UNIDO AL ANILLO BENCENICO POR UN NUEVO ENLACE SIGMA.



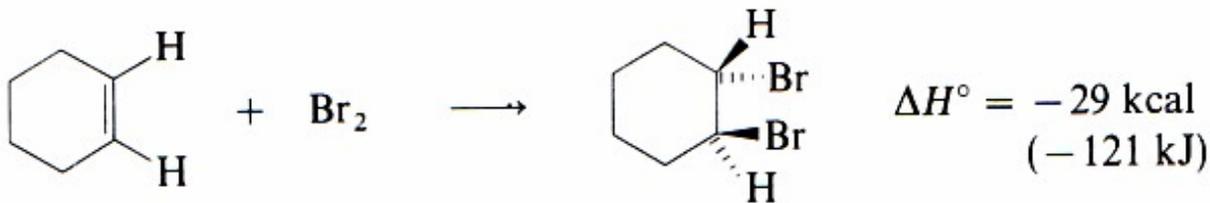
la sustracción de un protón del complejo sigma da el producto de sustitución

- EL COMPLEJO SIGMA NO ES AROMÁTICO. ESTA FALTA DE AROMATICIDAD CONTRIBUYE A QUE EL ATAQUE ELECTROFÍLICO SEA MUY ENDOTÉRMICO.
- EL COMPLEJO SIGMA RECUPERA LA AROMÁTICIDAD YA SEA POR INVERSIÓN DEL PRIMER PASO (REGRESO A LOS REACTIVOS) O POR LA PERDIDA DEL PROTÓN, QUE ORIGINA UN PRODUCTO DE SUSTITUCIÓN.
- LA REACCIÓN GENERAL, ENTONCES ES LA SUSTITUCIÓN DE UN ELECTRÓFILO (E^+) EN LUGAR DE UN PROTÓN EN EL ANILLO AROMÁTICO, **SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.**
- ESTA CLASE DE REACCIONES INCLUYE SUSTITUCIONES POR UNA GRAN VARIEDAD DE REACTIVOS ELECTROFÍLICOS.
- PERMITE INTRODUCIR GRUPOS FUNCIONALES DIRECTAMENTE EN EL ANILLO AROMÁTICO.
- LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA ES EL MÉTODO MÁS IMPORTANTE PARA LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS.

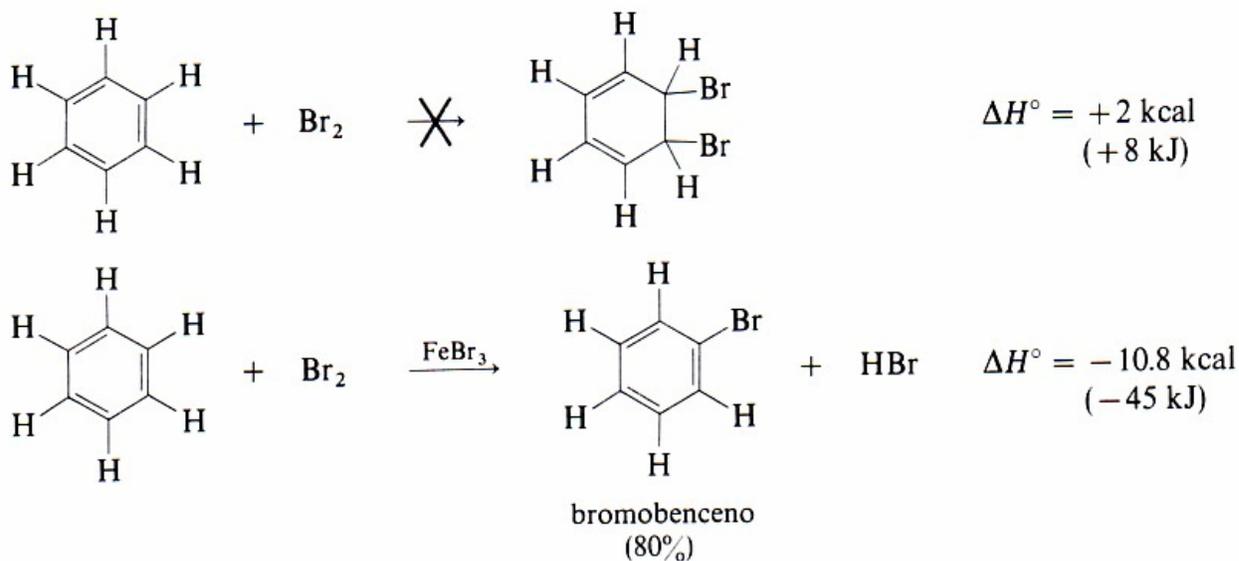
HALOGENACIÓN DEL BENCENO

BROMACIÓN DEL BENCENO

- LOS ALQUENOS REACCIONAN RÁPIDAMENTE CON EL BROMO A TEMPERATURA AMBIENTE PARA DAR PRODUCTOS DE ADICIÓN.
- POR EJEMPLO, EL CICLOHEXENO REACCIONA PARA DAR TRANS-1,2-DIBROMOCICLOHEXANO.



- ESTA REACCIÓN ES EXOTÉRMICA, LIBERA 29KCAL/ MOL.
- LA ADICIÓN ANÁLOGA DEL BROMO AL BENCENO ES ENDOTÉRMICA PORQUE LA REACCIÓN REQUIERE PÉRDIDA DE ESTABILIDAD AROMÁTICA.
- BAJO CONDICIONES NORMALES LA ADICIÓN NO SE LLEVA A CABO.
- LA SUSTITUCIÓN DE UN ÁTOMO DE HIDRÓGENO POR UN BROMO DA UN PRODUCTO AROMÁTICO.
- LA SUSTITUCIÓN ES EXOTÉRMICA Y SE REALIZA FÁCILMENTE EN PRESENCIA DE UN ÁCIDO LEWIS COMO CATALIZADOR, POR EJEMPLO BROMURO FÉRICO (FeBr_3).

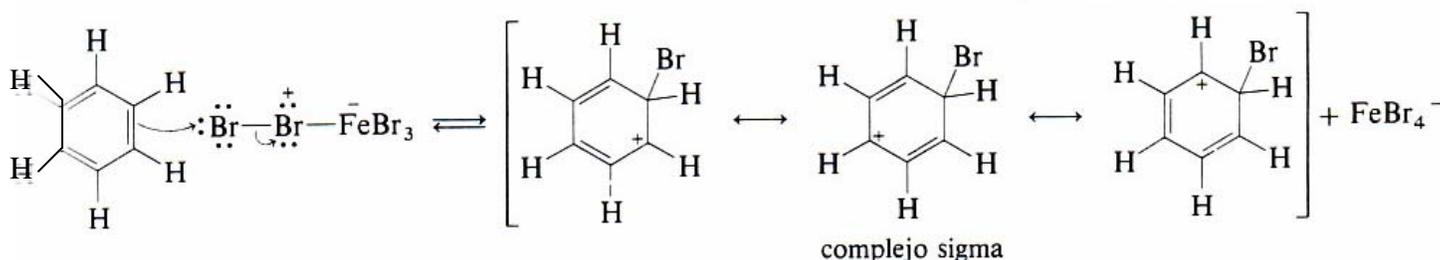


- LA BROMACIÓN SIGUE EL MECANISMO GENERAL DE SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA.
- EL BROMO NO ES SUFICIENTEMENTE ELECTROFÍLICO PARA REACCIONAR CON EL BENCENO.
- EL BROMO DONA UN PAR DE ELECTRONES AL ÁCIDO DE LEWIS FeBr_3 , FORMANDO UN INTERMEDIARIO REACTIVO CON UN ENLACE Br-Br MUY DÉBIL Y UNA CARGA POSITIVA EN UNO DE LOS ÁTOMOS DE BROMO.

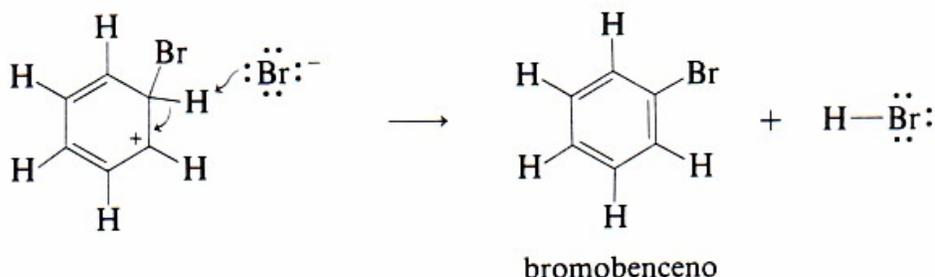


O TAMBIÉN SE PUEDEN REPRESENTAR COMO: $\text{Br}^+ \text{FeBr}_4^-$

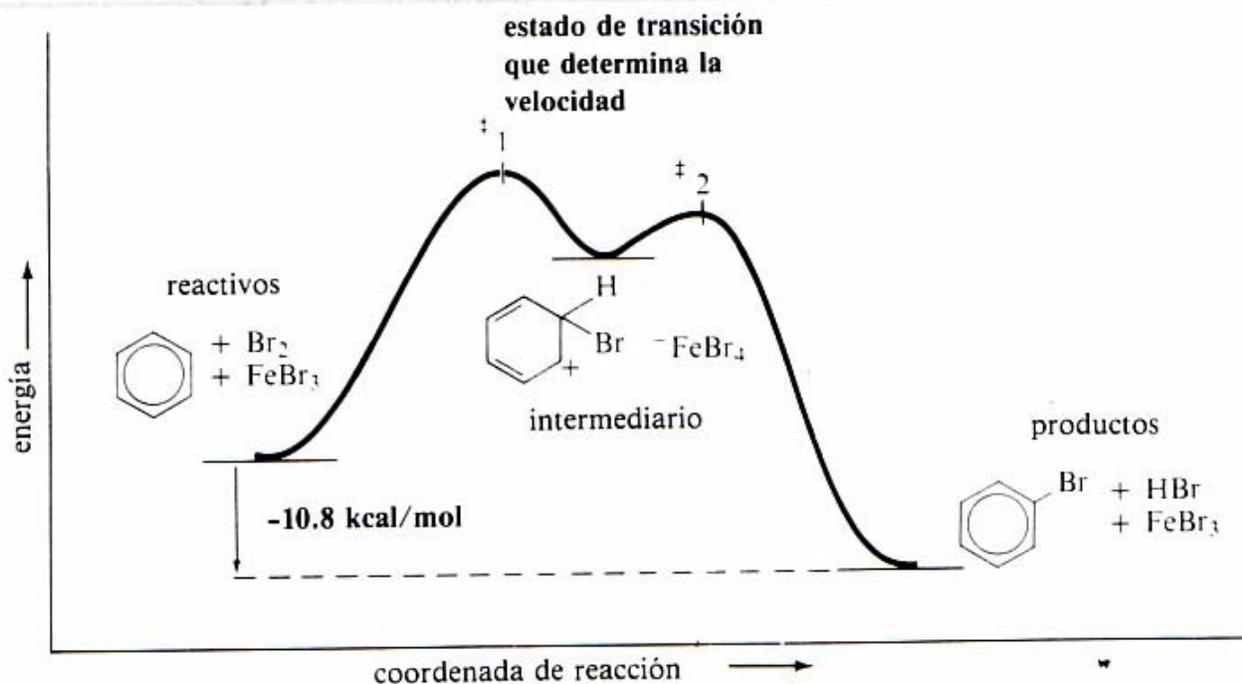
- EL ATAQUE AL BENCENO FORMA EL COMPLEJO SIGMA.



- EL ION BROMURO ACTÚA COMO UNA BASE PARA SACAR EL PROTÓN GENERANDO EL PRODUCTO AROMÁTICO Y HBr .

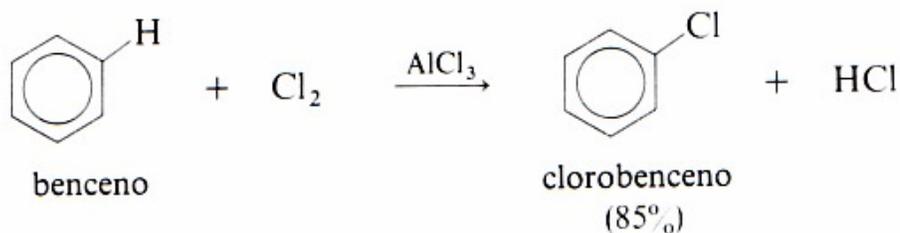


- LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO SIGMA DETERMINA LA VELOCIDAD Y EL ESTADO DE TRANSICIÓN QUE CONDUCE A DICHA FORMACIÓN, OCUPA EL PUNTO MÁXIMO EN EL DIAGRAMA DE ENERGÍA.
- ESTE PASO ES ENDOTERMICO DEBIDO A QUE SE FORMA UN CARBOCATION NO AROMÁTICO. EL SEGUNDO PASO ES EXOTÉRMICO Y SE RECUPERA LA AROMATICIDAD. LA REACCIÓN GENERAL ES EXOTÉRMICA.



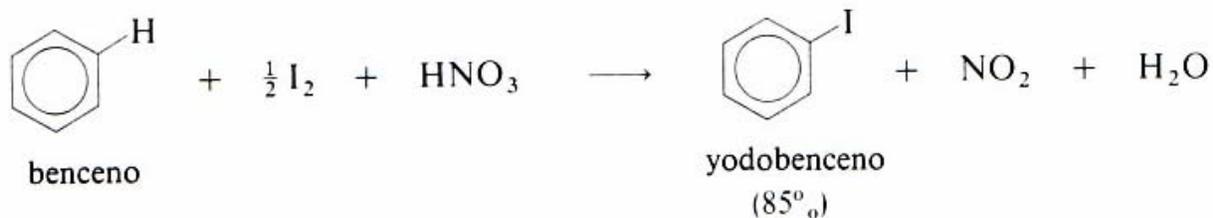
CLORACIÓN DEL BENCENO

- LA CLORACIÓN DEL BENCENO SE LLEVA A CABO DE MODO MUY PARECIDO A LA BROMACIÓN, EXCEPTO QUE SE USA CLORURO DE ALUMINIO (ALCl₃) COMO CATALIZADOR.



IODACIÓN DEL BENCENO

- ESTA IODACIÓN NECESITA LA PRESENCIA DE UN AGENTE OXIDANTE ÁCIDO, COMO ÁCIDO NÍTRICO.

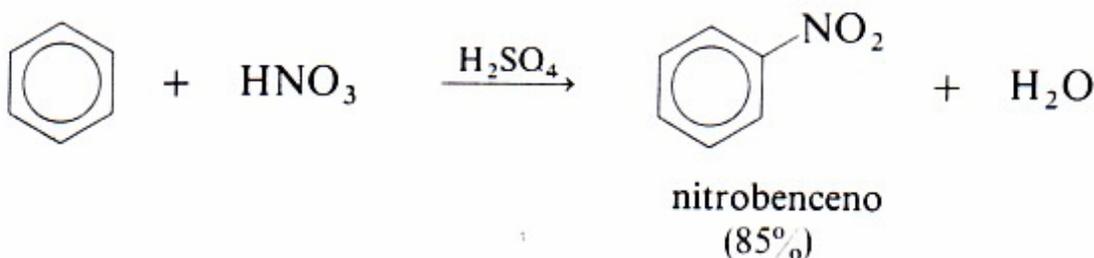


- ESTA IODACIÓN IMPLICA PROBABLEMENTE UNA SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA AROMÁTICA DONDE EL ION IODONIO (I^+) ACTUA COMO ELECTRÓFILO.
- EL ION IODONIO SE FORMA POR OXIDACIÓN DEL YODO CON ÁCIDO NÍTRICO.

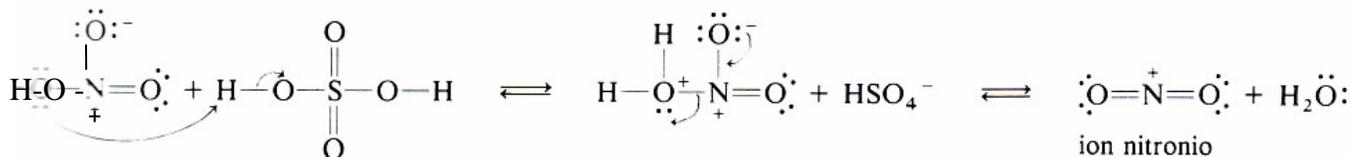


NITRACIÓN DEL BENCENO

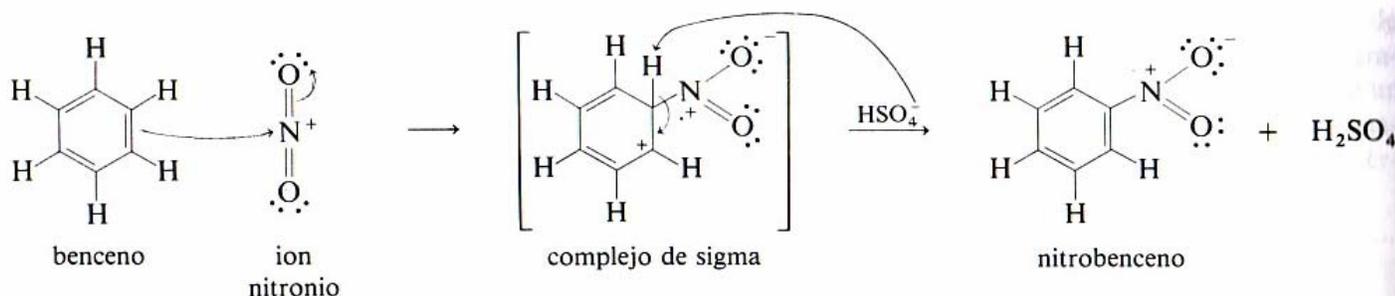
- EL BENCENO REACCIONA CON ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO Y CALIENTE DANDO NITROBENCENO.
- ESTA REACCIÓN LENTA NO CONVIENE YA QUE MEZCLA CALIENTE DE ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO CON CUALQUIER MATERIAL OXIDANTE PUEDE ESTALLAR DURANTE EL CALENTAMIENTO.
- UN PROCEDIMIENTO MÁS SEGURO ES EMPLEAR UNA MEZCLA DE ÁCIDOS NÍTRICO Y SULFÚRICO.
- EL ÁCIDO SULFURICO ACTÚA COMO CATALIZADOR, PERMITIENDO QUE LA NITRACIÓN SE LLEVE A CABO MÁS RÁPIDAMENTE Y A TEMPERATURAS MENORES.



- EL ÁCIDO SULFURICO REACCIONA CON EL NÍTRICO FORMANDO EL ION NITRONIO ($+NO_2$) QUE ES UN ELECTRÓFILO POTENTE.

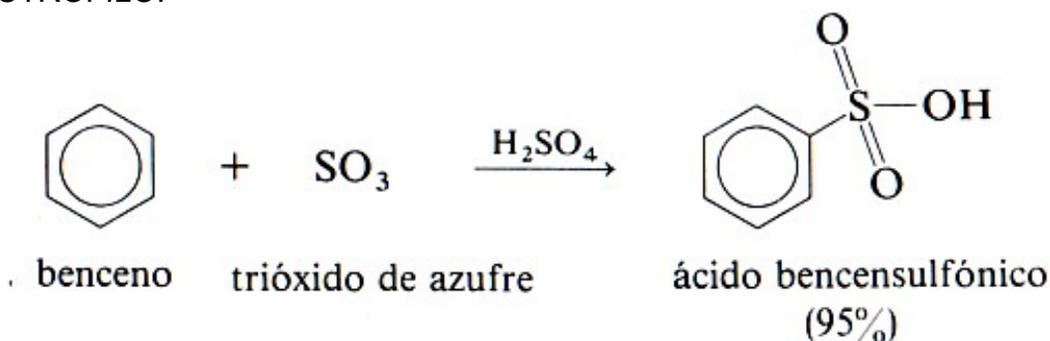


- EL ION NITRONIO REACCIONA CON BENCENO FORMANDO UN COMPLEJO SIGMA.
- LA PÉRDIDA DE UN PROTÓN DEL COMPLEJO SIGMA PRODUCE EL NITROBENCENO.

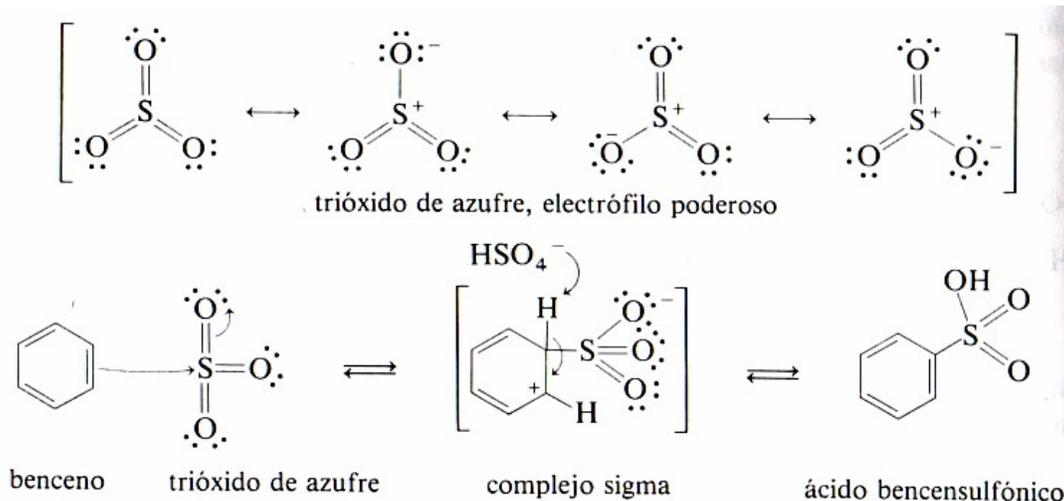


SULFONACIÓN DEL BENCENO

- LOS ÁCIDOS ARILSULFÓNICOS SE SINTETIZAN FÁCILMENTE POR SULFONACIÓN DE LOS DERIVADOS DEL BENCENO, UNA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA CON TRIÓXIDO DE AZUFRE (SO₃) COMO ELECTRÓFILO.



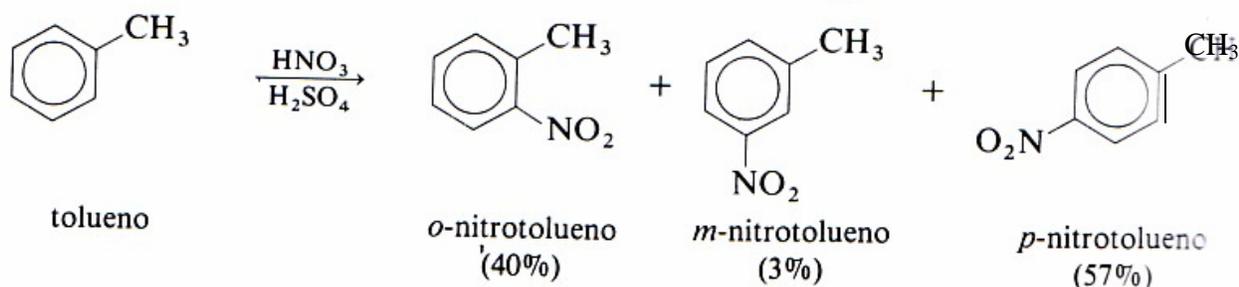
- EL ÁCIDO SULFÚRICO FUMANTE ES EL NOMBRE DE UNA SOLUCIÓN AL 7% DE SO₃ EN H₂SO₄.
- EL TRIÓXIDO DE AZUFRE (SO₃) ES EL ANHIDRIDO DEL ÁCIDO SULFURICO.
- EL TRIÓXIDO DE AZUFRE ES UN ELECTRÓFILO FUERTE.



NITRACIÓN DEL TOLUENO: EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN DE ALQUILO

- EL TOLUENO REACCIONA CON UNA MEZCLA DE ÁCIDOS NÍTRICO Y SULFÚRICO DE MODO MUY PARECIDO A COMO LO HACE EL BENCENO, PERO CON ALGUNAS DIFERENCIAS:

1. EL TOLUENO REACCIONA UNAS 25 VECES MÁS RÁPIDO QUE EL BENCENO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES. SE DICE QUE EL TOLUENO ESTÁ ACTIVADO A LA SUSTITUCIÓN AROMÁTICA Y QUE EL GRUPO METILO ES UN GRUPO ACTIVANTE.
2. LA NITRACIÓN DEL TOLUENO DA UNA MEZCLA DE PRODUCTOS, PRINCIPALMENTE AQUELLOS QUE RESULTAN DE LA SUSTITUCIÓN EN LAS POSICIONES ORTO Y PARA. SE DICE QUE EL GRUPO METILO DEL TOLUENO ES UN DIRECTOR ORTO, PARA.



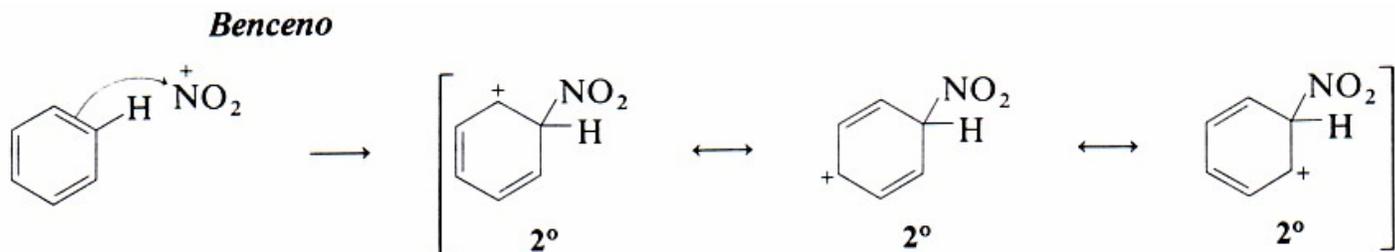
- LAS RELACIONES DE PRODUCTOS INDICAN QUE LA ORIENTACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN NO ES AL AZAR.
- LA PREDICIÓN ESTADÍSTICA SERÍA: 40% ORTO, 40% META Y 20% PARA (DOS POSICIONES ORTO Y DOS POSICIONES META Y UNA PARA).



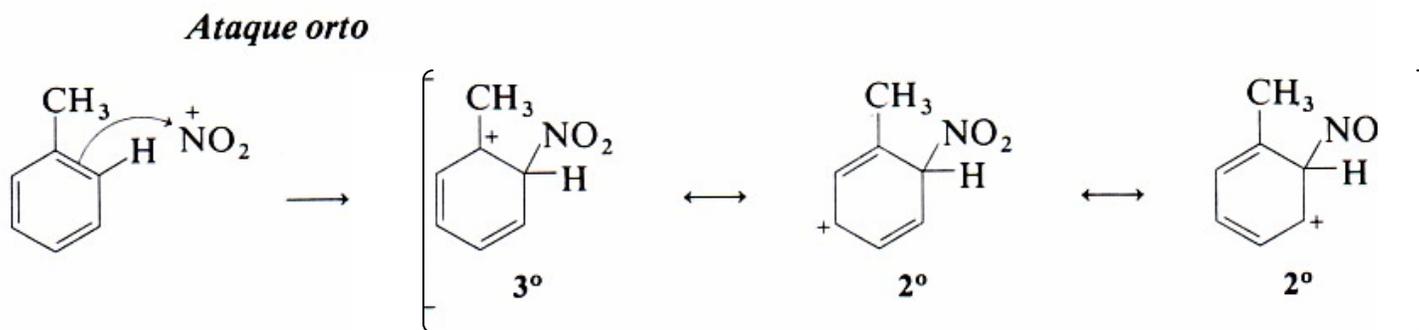
- EL PASO DETERMINANTE DE LA VELOCIDAD (EL ESTADO DE TRANSICIÓN DE MAYOR ENERGÍA) PARA LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA ES EL PRIMER PASO Y CORRESPONDE A LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO SIGMA.
- ESTE ES TAMBIÉN EL PASO DONDE EL ELECTRÓFILO SE ENLAZA AL ANILLO, DETERMINANDO EL TIPO DE SUSTITUCIÓN.
- SE PUEDE EXPLICAR TANTO LA MAYOR VELOCIDAD DE REACCIÓN COMO LA PREFERENCIA PARA SUSTITUIR EN LAS POSICIONES ORTO Y PARA TOMANDO

EN CUENTA LAS ESTRUCTURAS DE LOS COMPLEJOS SIGMA INTERMEDIARIOS.

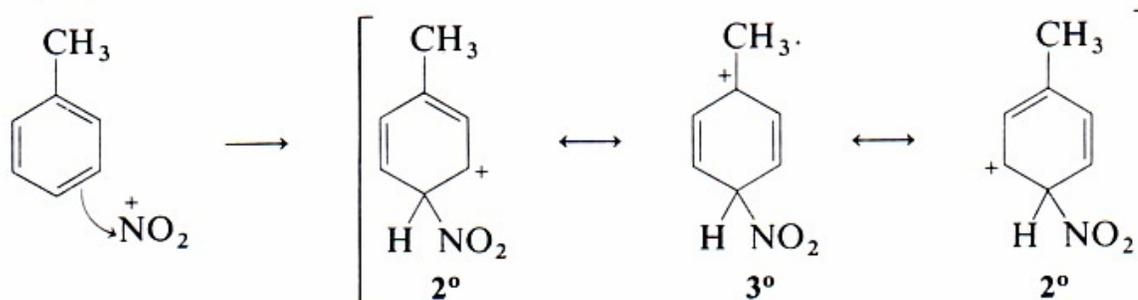
- CUANDO EL BENCENO REACCIONA CON EL ION NITRONIO, EL COMPLEJO SIGMA RESULTANTE TIENE LA CARGA POSITIVA DISTRIBUIDA SOBRE TRES ÁTOMO DE CARBONO SECUNDARIOS.



- POR OTRO LADO, EN EL CASO DE LA SUSTITUCIÓN ORTO O PARA DEL TOLUENO, LA CARGA ESTÁ REPARTIDA SOBRE DOS ÁTOMOS DE CARBONO SECUNDARIO Y UNO TERCIARIO.

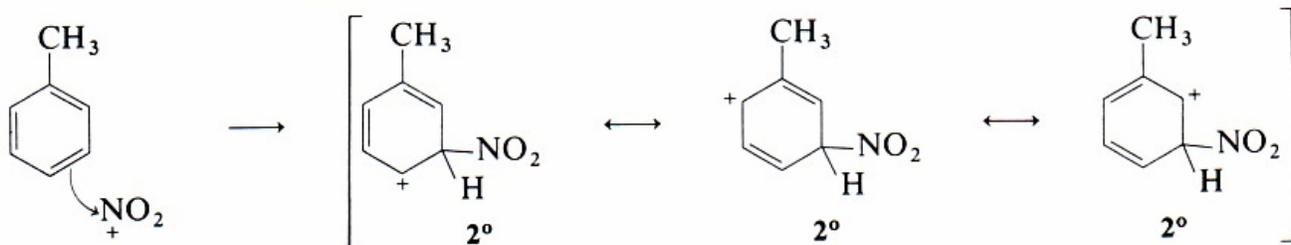


Ataque para

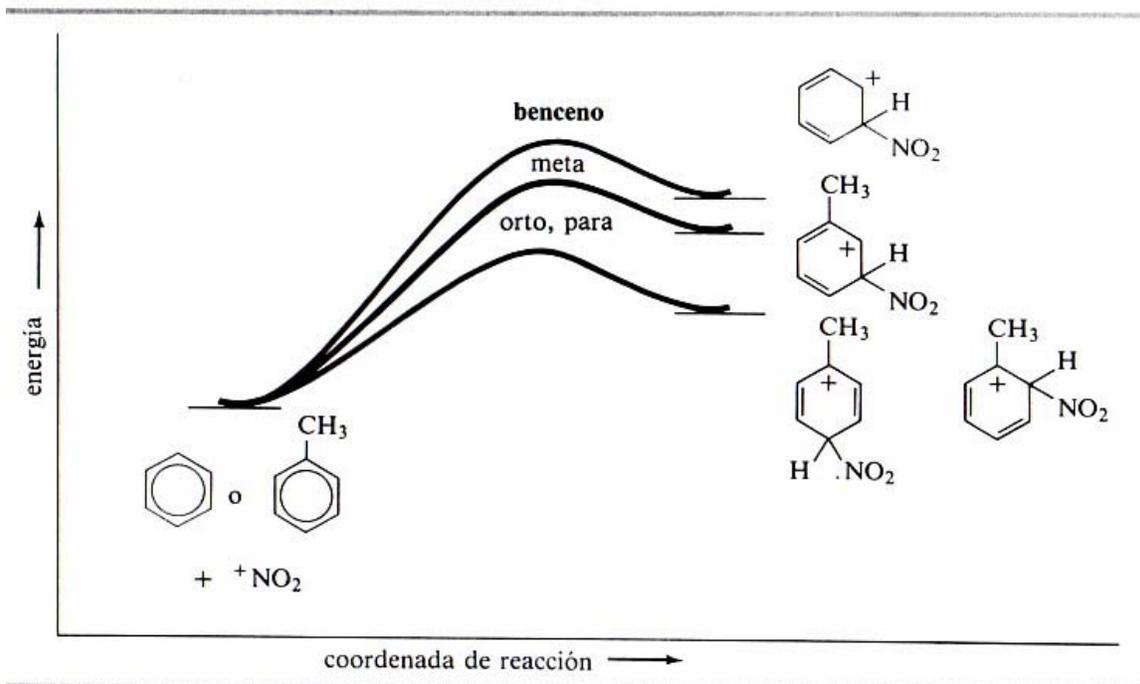


- YA QUE LOS COMPLEJOS SIGMA PARA LA NITRACIÓN ORTO Y PARA DEL TOLUENO TIENEN ESTRUCTURAS DE RESONANCIA CON CARBOCATIONES TERCIARIOS, SON MÁS ESTABLES QUE EL COMPLEJO SIGMA PARA LA NITRACIÓN DEL BENCENO.
- POR LO TANTO, EL TOLUENO REACCIONA CON MÁS RAPIDEZ QUE EL BENCENO EN LAS POSICIONES ORTO Y PARA.

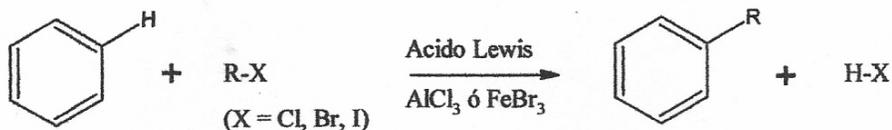
- EL COMPLEJO SIGMA PARA LA SUSTITUCIÓN META TIENE UNA CARGA POSITIVA REPARTIDA EN TRES CARBONOS SECUNDARIOS, ESTE INTERMEDIARIO TIENE ENERGÍA SEMEJANTE AL INTERMEDIARIO PARA LA SUSTITUCIÓN DEL BENCENO.



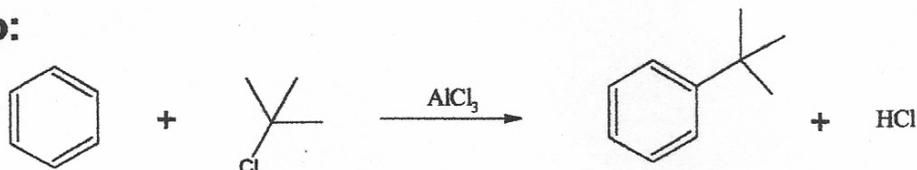
- POR LO TANTO, LA SUSTITUCIÓN META DEL TOLUENO NO MUESTRA EL GRAN AUMENTO DE VELOCIDAD QUE SE OBSERVA EN LA SUSTITUCIÓN ORTO Y PARA.
- EL EFECTO ESTABILIZADOR DEL GRUPO METILO ES GRANDE CUANDO ESTÁ SITUADO ORTO O PARA CON RESPECTO AL SITIO DE LA SUSTITUCIÓN Y LA CARGA POSITIVA ESTÁ DESLOCALIZADA EN EL ÁTOMO DE CARBONO TERCIARIO.
- CUANDO SE LLEVA A CABO LA SUSTITUCIÓN EN LA POSICIÓN META, LA CARGA POSITIVA NO ESTÁ DESLOCALIZADA SOBRE EL CARBONO TERCIARIO Y EL GRUPO METILO TIENE UN EFECTO MUCHO MENOR SOBRE LA ESTABILIDAD DEL COMPLEJO SIGMA.



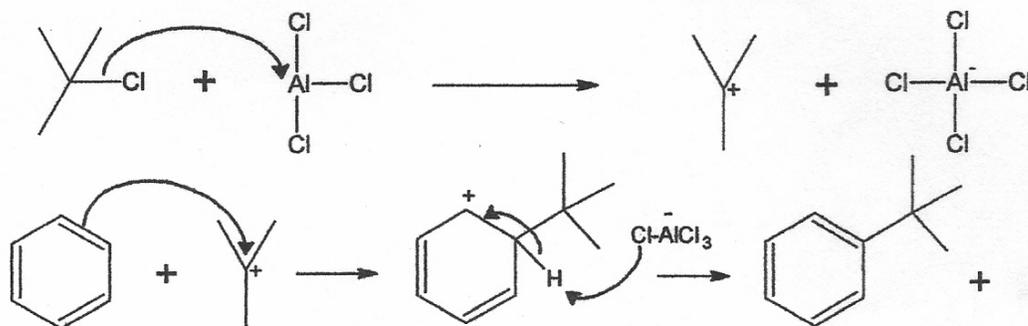
ALQUILACIÓN DE FRIEDEL - CRAFT



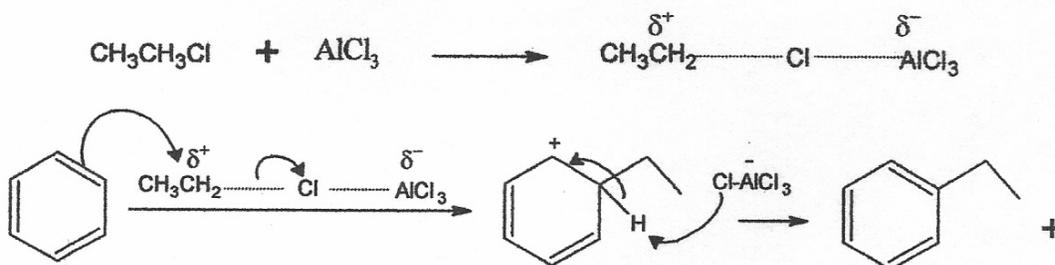
Ejemplo:



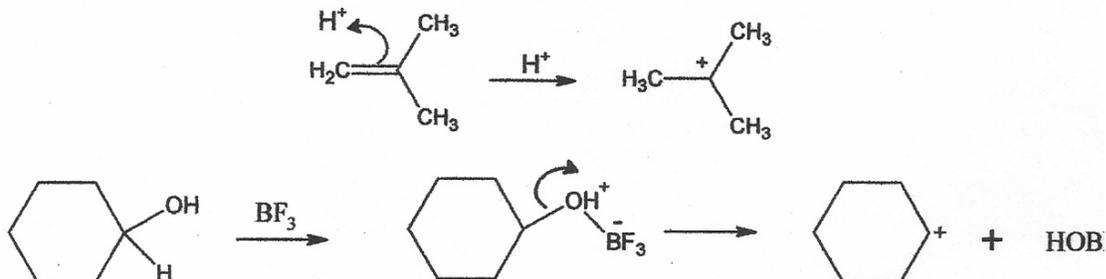
Mecanismo: (R = 2^{ario} ó 3^{ario})



(R = 1^{ario})



Otras fuentes de electrófilos

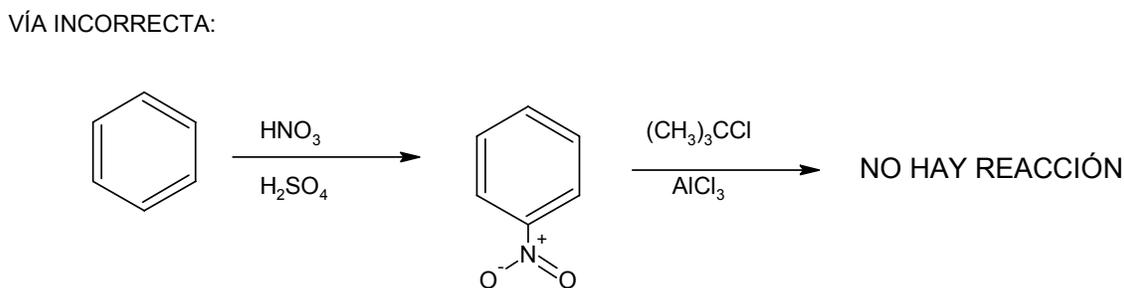
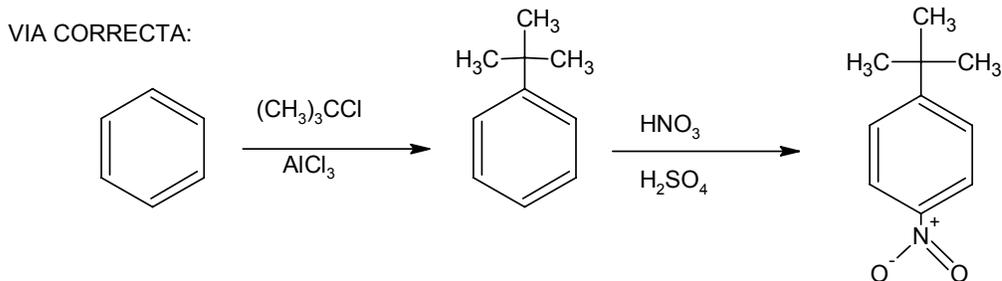


LIMITACIONES DE LA ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS

PRESENTA TRES LIMITACIONES PRINCIPALMENTE:

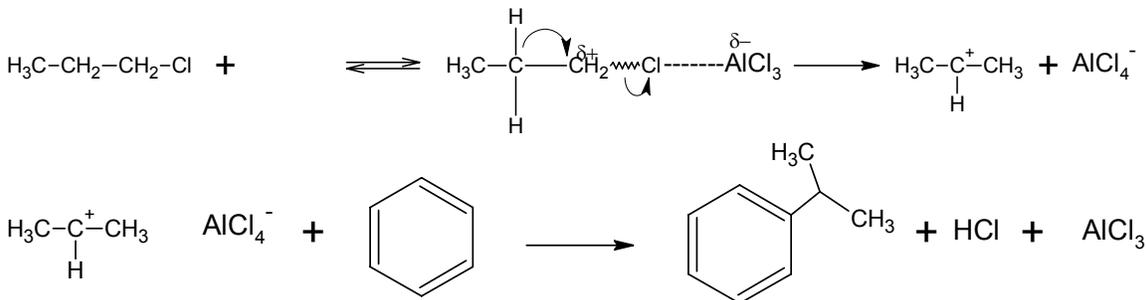
1. FUNCIONAN SOLO CON BENCENO, HALOBENCENO Y DERIVADOS ACTIVADOS DEL BENCENO Y NO SE PRODUCEN CON SISTEMAS DESACTIVADOS COMO LOS NITROBENCENO, ÁCIDO SULFÓNICOS Y FENIL ACETONAS. ESTO DEBE TENERSE EN CUENTA EN EL DISEÑO DE CIERTOS DERIVADOS ALQUILNITROBENCENICOS.

POR EJEMPLO EN LA SINTESIS DE p-NITRO-TERC-BUTILBENCENO DE LAS DOS POSIBLES VIAS UNA RESULTA INCORRECTA.



2. EL CARBOCATION INVOLUCRADO SE PUEDE REARREGLAR. COMO CONSECUENCIA SÓLO SE PUEDEN SINTETIZAR DETERMINADOS ALQUIBENCENOS A PARTIR DE LA ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS. EL TERC-BUTILBENCENO, EL ISOPROPILBENCENO Y EL ETILBENCENO SE PUEDEN SINTETIZAR A PARTIR DE LA ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS, YA QUE LOS CATIONES CORRESPONDIENTES NO SON PROPENSOS A REORDENARSE.

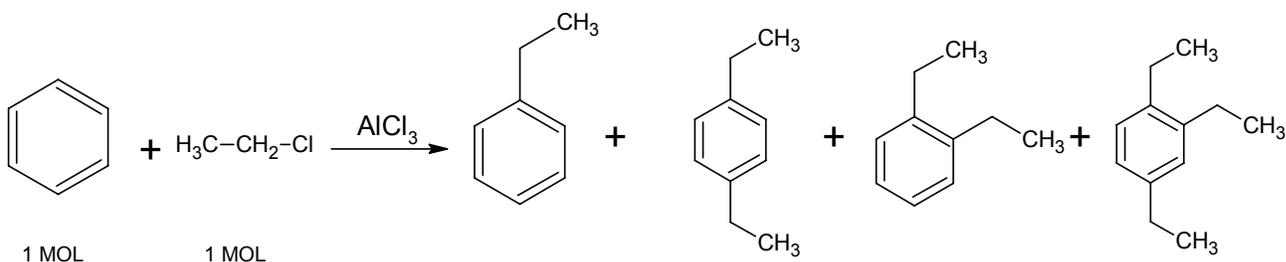
POR EJEMPLO CUANDO SE INTENTA SINTETIZAR EL N-PROPILBENCENO MEDIANTE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DE BENCENO CON 1-CLOROPROPANO SE OBTIENE EL ISOPROPILBENCENO.



3. COMO LOS GRUPOS ALQUILOS SON SUSTITUYENTES ACTIVANTES, EL PRODUCTO DE LA ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS ES MÁS REACTIVO QUE LA SUSTANCIA DE PARTIDA Y SE VAN A PRODUCIR ALQUILACIONES MÚLTIPLES. ESTA LIMITACIÓN REALMENTE CONSTITUYE UNA DIFICULTAD DESDE EL PUNTO DE VISTA SINTÉTICO.

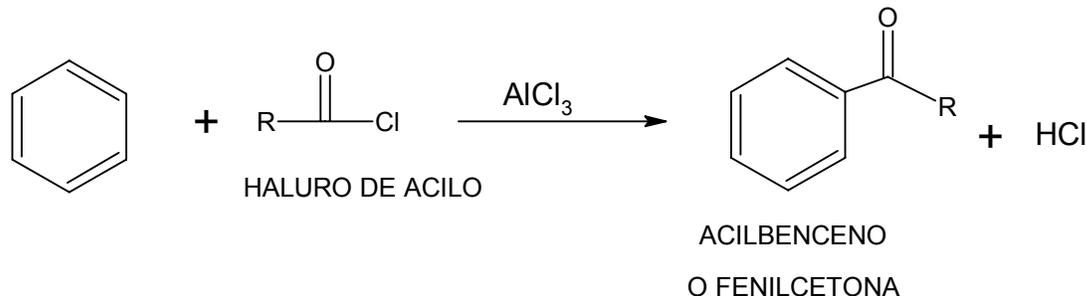
SI SE NECESITA OBTENER ETILBENCENO, POR EJEMPLO, APENAS SE FORME ALGO DE ETILBENCENO, ÉSTE REACCIONARÁ CON MAYOR RAPIDEZ QUE EL BENCENO POR TRATARSE DE UN ANILLO BENCENICO ACTIVADO.

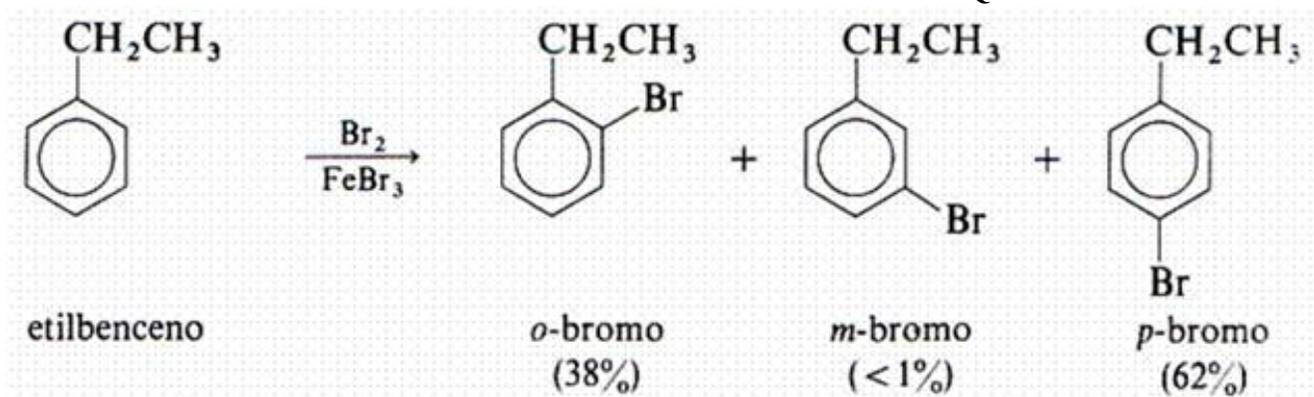
EL PRODUCTO SERÁ ADEMÁS DE ALGO DE ETILBENCENO, UNA MEZCLA DE DIETILBENCENOS (ORTO Y PARA) Y TRIETILBENCENOS.



LA DIALQUILACIÓN SE PUEDE EVITAR UTILIZANDO UN GRAN EXCESO DE BENCENO, POR EJEMPLO 1 MOL DE $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ Y 50 MOLES DE BENCENO, ASÍ LA CONCENTRACIÓN DE ETILBENCENO (PRODUCTO) SIEMPRE SERÁ BAJA FAVORECIENDO EL ATAQUE AL BENCENO MÁS QUE CON EL ETILBENCENO.

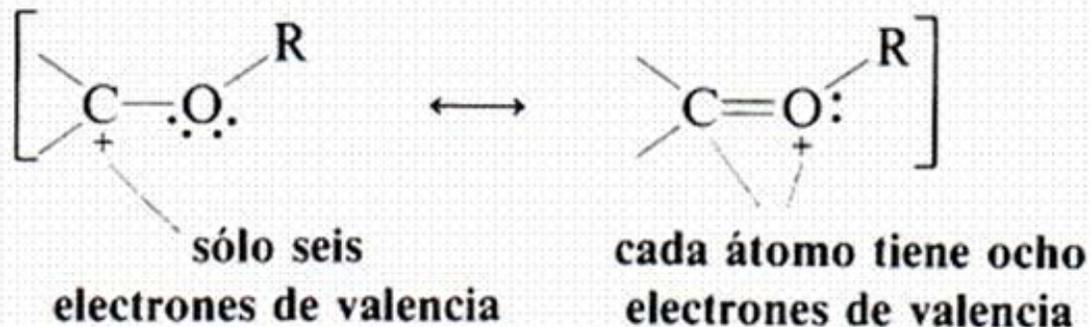
LA ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS INTRODUCE UN GRUPO ACILO EN EL ANILLO, CON EL QUE NO SE PRESENTA PROBLEMAS DE POLIALQUILACIÓN O REORDENAMIENTO.





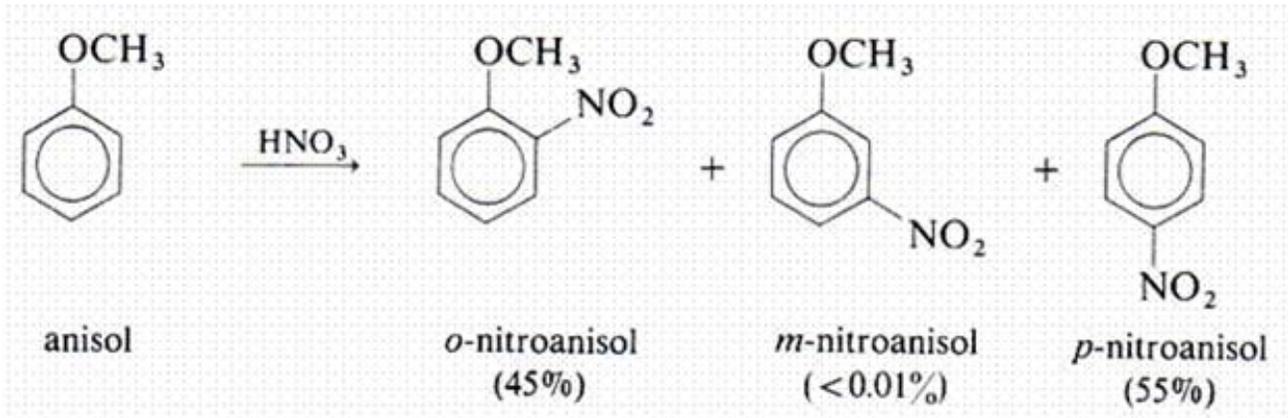
SUSTITUYENTES CON ELECTRONES NO ENLAZANTES

- EL GRUPO METOXILO. EL ANISOL (METOXIBENCENO) SUFRE LA REACCIÓN DE NITRACIÓN A UNA VELOCIDAD APROXIMADAMENTE 10.000 VECES MAYOR QUE LA CORRESPONDIENTE DEL BENCENO Y UNA 400 VECES MAYOR QUE EL TOLUENO.
- ESTE RESULTADO LLAMA LA ATENCIÓN, PORQUE EL OXÍGENO ES UN GRUPO MUY ELECTRONEGATIVO Y SIN EMBARGO DONA DENSIDAD ELECTRÓNICA PARA ESTABILIZAR EL ESTADO DE TRANSICIÓN Y AL COMPLEJO SIGMA.
- RECUERDE QUE LOS ELECTRONES NO ENLAZANTE DE UN ÁTOMO DE OXÍGENO ADYANTE A UN CARBOCATION ESTABILIZAN LA CARGA POSITIVA MEDIANTE RESONANCIA.

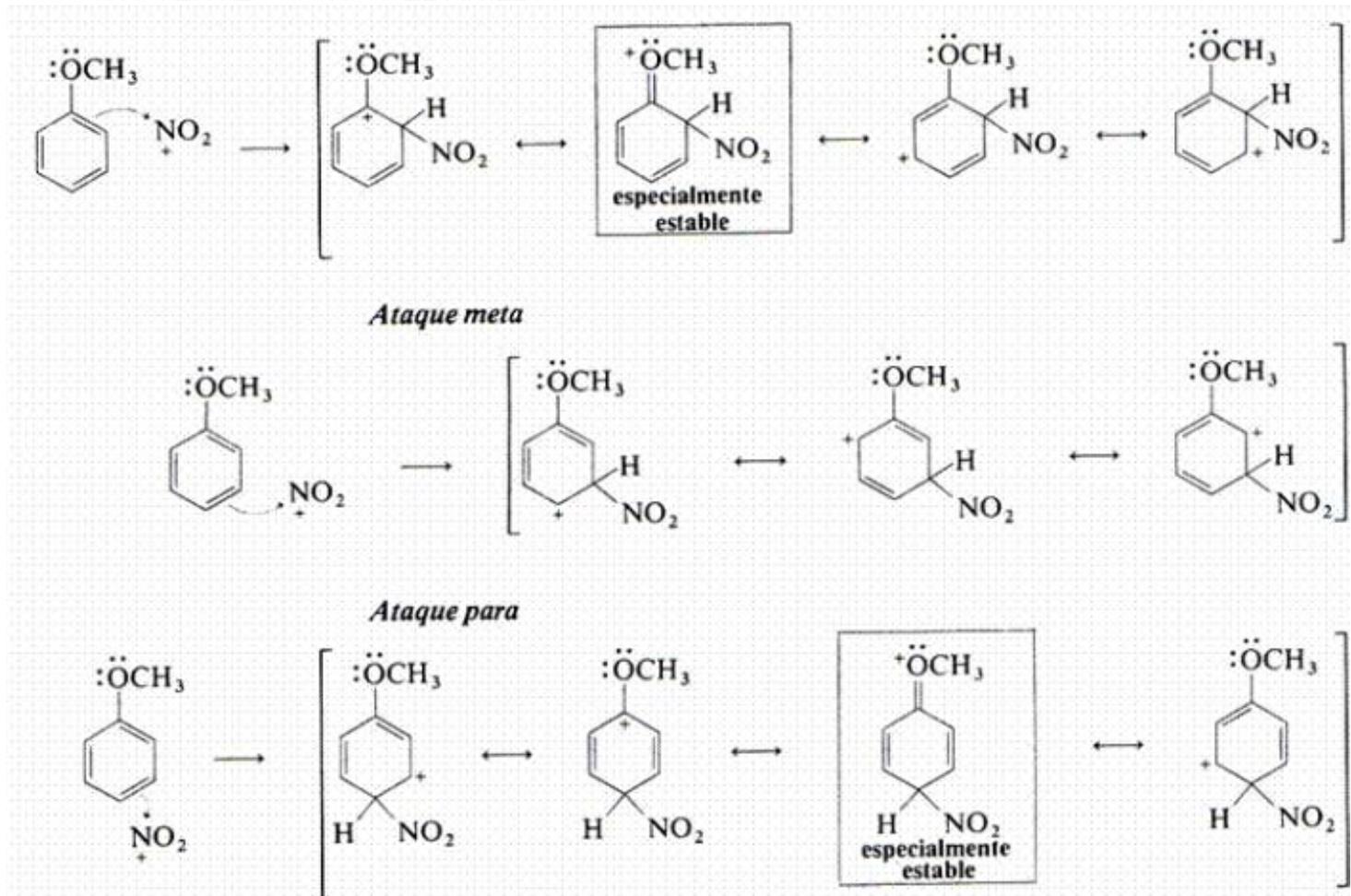


- AUNQUE LA SEGUNDA ESTRUCTURA DE RESONANCIA COLOCA LA CARGA POSITIVA EN EL ÁTOMO ELECTRONEGATIVO DE OXÍGENO.
- ESTE TIPO DE ESTABILIZACIÓN SE DENOMINA ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA.
- AL ÁTOMO DE OXÍGENO SE LE LLAMA DONADOR DE RESONANCIA O DONADOR PI, PORQUE PROPORCIONA DENSIDAD ELECTRÓNICA MEDIANTE UN ENLACE PI EN UNA DE LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA.

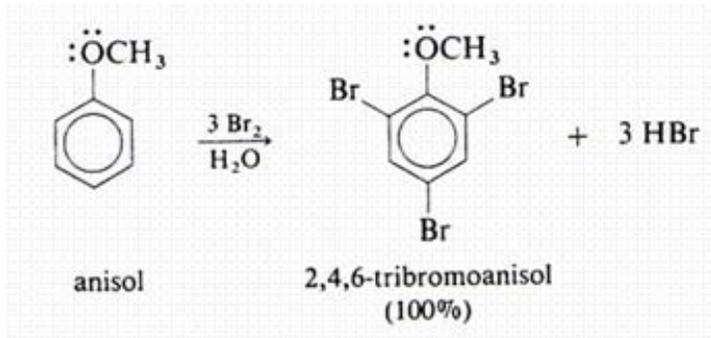
- DE IGUAL MANERA QUE LOS GRUPOS ALQUILOS ACTIVAN LAS POSICIONES ORTO Y PARA MÁS QUE LAS POSICIONES META, EL GRUPO METÓXILO DEL ANISOL ACTIVA PREFERENTEMENTE ESAS MISMAS POSICIONES.



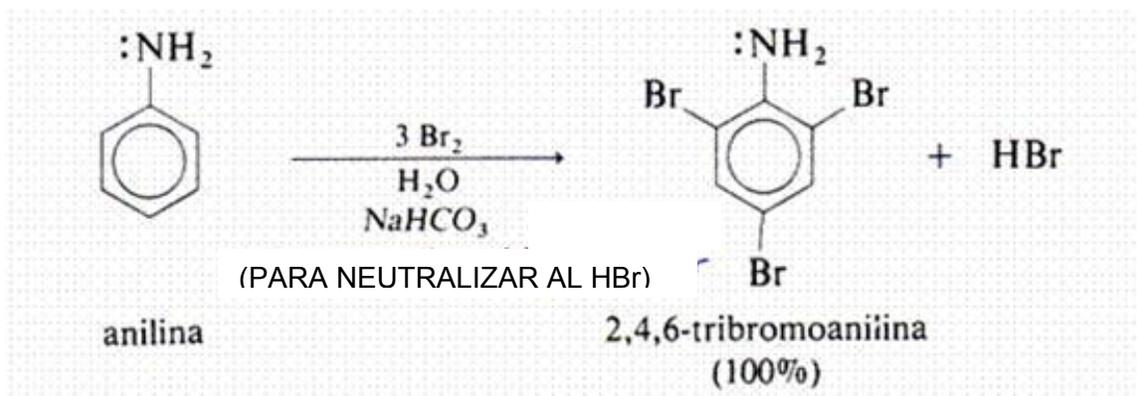
- LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA INDICA QUE EL GRUPO METOXI ESTABILIZA EL COMPLEJO SIGMA SI ESTÁ EN POSICIÓN ORTO O PARA AL SITIO DE LA SUSTITUCIÓN, PERO NO SI LA POSICIÓN ES META.
- LA ESTABILIZACIÓN DE RESONANCIA ESTÁ DADA POR UN ENLACE PI ENTRE EL SUSTITUYENTE – OCH₃ Y EL ANILLO.



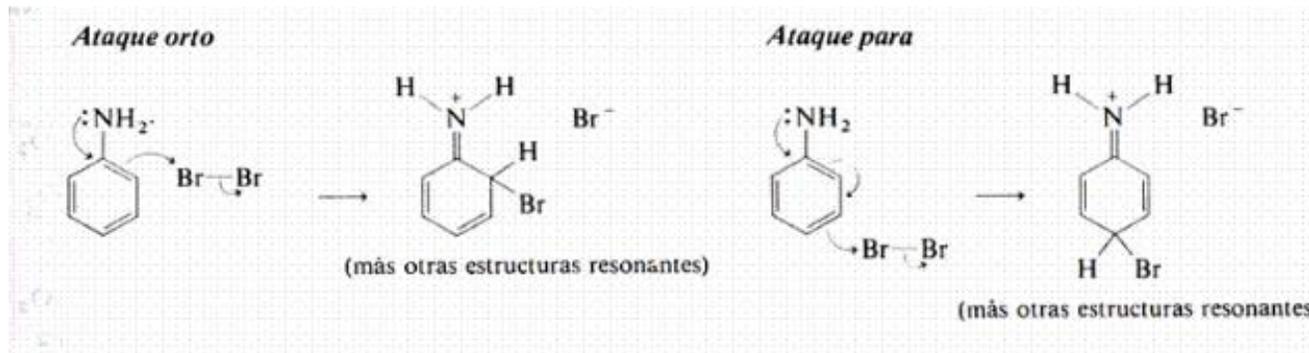
- UN GRUPO METÓXILO ES UN ACTIVANTE MUY PODEROSO Y EL ANISOL SE BROMA RÁPIDAMENTE EN AGUA SIN NECESIDAD DE CATALIZADOR. EN PRESENCIA DE BROMO EN EXCESO. ESTA REACCIÓN CONTINÚA RAPIDAMENTE HASTA QUE SE FORMA EL TRIBROMURO.



- EL GRUPO AMINO. UNA REACCIÓN SEMEJANTE SE LLEVA A CABO CUANDO HAY UN ÁTOMO DE NITRÓGENO CON UN PAR DE ELECTRONES NO ENLAZANTES VECINO AL ANILLO AROMÁTICO.
- POR EJEMPLO, LA ANILINA SUFRE UNA BROMACIÓN RÁPIDA (SIN CATALIZADOR) EN AGUA DE BROMO PARA DAR TRIBROMURO.
- SE AGREGA BICARBONATO DE SODIO A ESTA REACCIÓN PARA NEUTRALIZAR AL HBr QUE SE FORMA Y PARA EVITAR LA PROTONACIÓN DEL GRUPO AMINO ($-\text{NH}_2$).

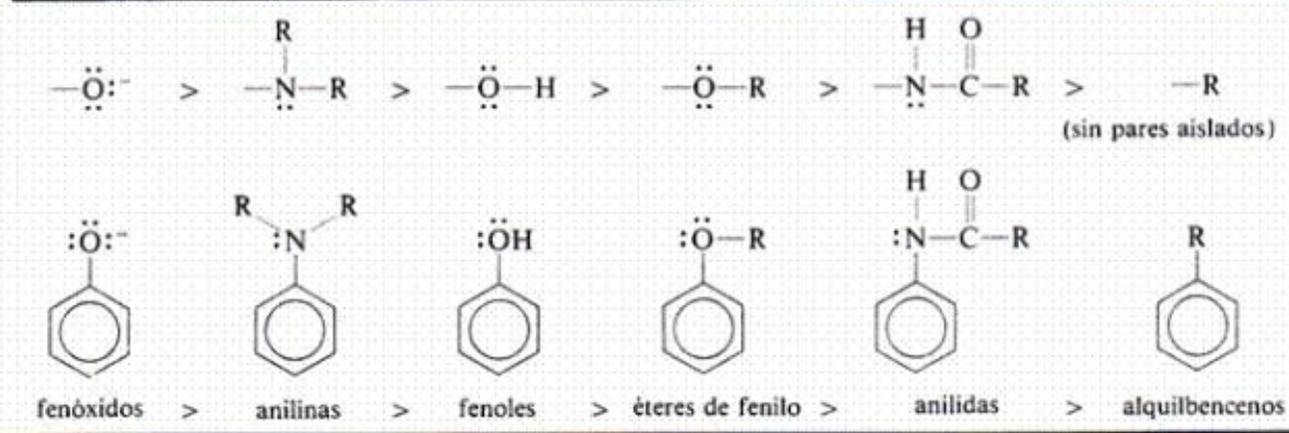


- LOS ELECTRONES NO ENLAZANTES DEL NITRÓGENO DAN LA ESTABILIZACIÓN DE RESONANCIA AL COMPLEJO SIGMA SI SE LLEVA A CABO EL ATAQUE EN LAS POSICIONES ORTO O PARA, CON RESPECTO A LA POSICIÓN DEL ÁTOMO DE NITRÓGENO.



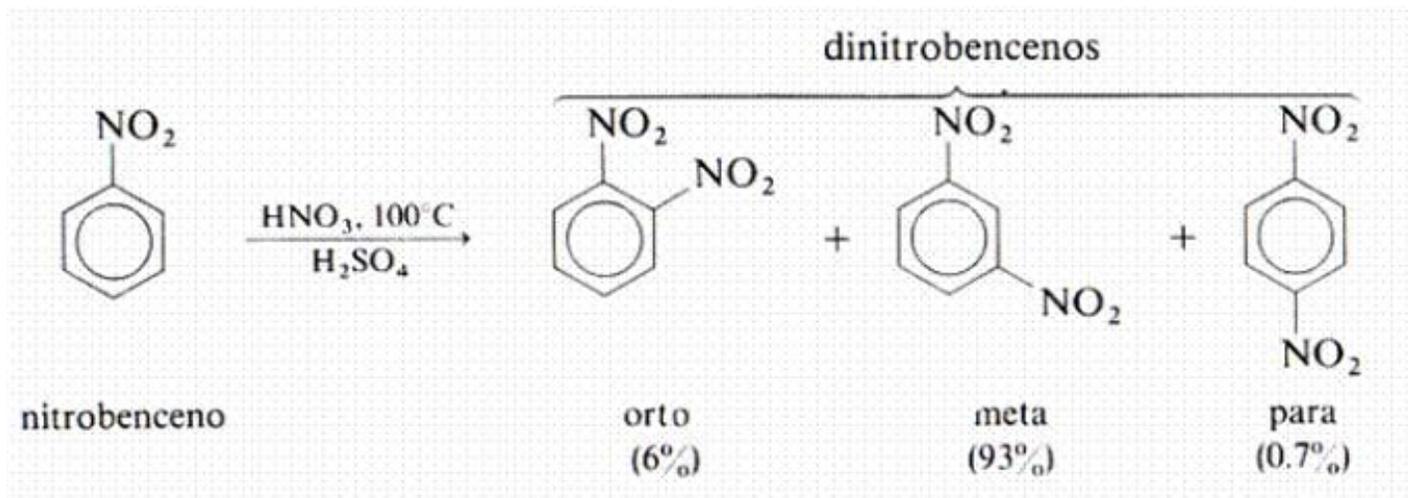
- MUCHOS SUSTITUYENTES CON PARES DE ELECTRONES AISLADOS PUEDEN DAR ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA A UN COMPLEJO SIGMA.
- EN LA TABLA DADA A CONTINUACIÓN SE DAN VARIOS EJEMPLOS DE GRUPOS DE ESTE TIPO EN ORDEN DECRECIENTE DE SU CAPACIDAD DE ACTIVAR A UN ANILLO AROMÁTICO.
- TODOS ESTOS SUSTITUYENTES SON ACTIVADORES PODEROSOS Y DIRECTORES (ORIENTADORES) ORTO-PARA.

RESUMEN DE GRUPOS ACTIVANTES Y DIRECTORES ORTO-PARA

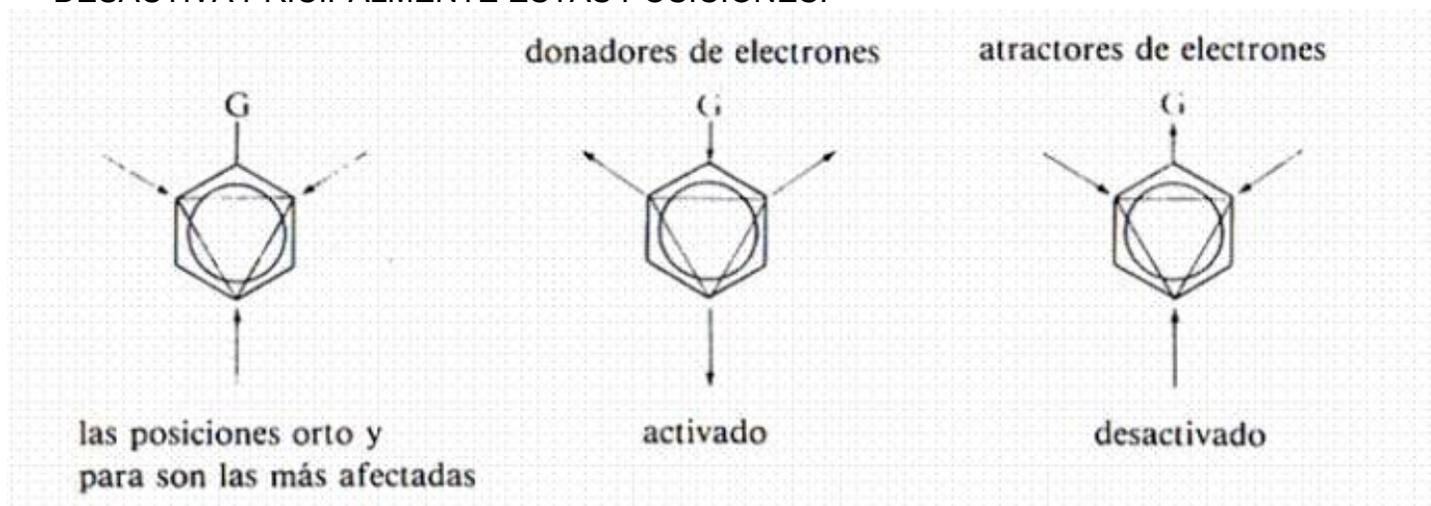


SUSTITUYENTES DESACTIVANTES, DIRECTORES META

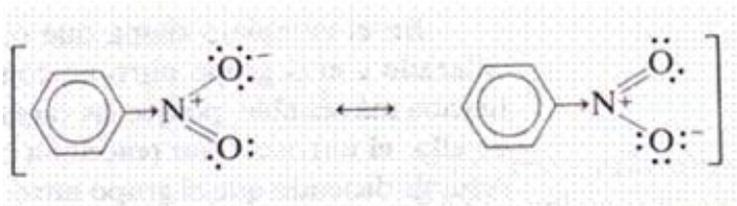
- EL NITROBENCENO ES UNAS 100.000 VECES MENOS REACTIVOS QUE EL BENCENO, EN LO QUE SE REFIERE A SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.
- POR EJEMPLO, LA NITRACIÓN DEL NITROBENCENO NECESITA NECESITA DE ÁCIDOS NÍTRICO Y SULFURICO CONCENTRADO A TEMPERATURA MAYORES DE 100°C.
- ESTA NITRACIÓN SE LLEVA A CABO LENTAMENTE Y PRODUCE EL ISÓMERO META COMO PRODUCTO PRINCIPAL.



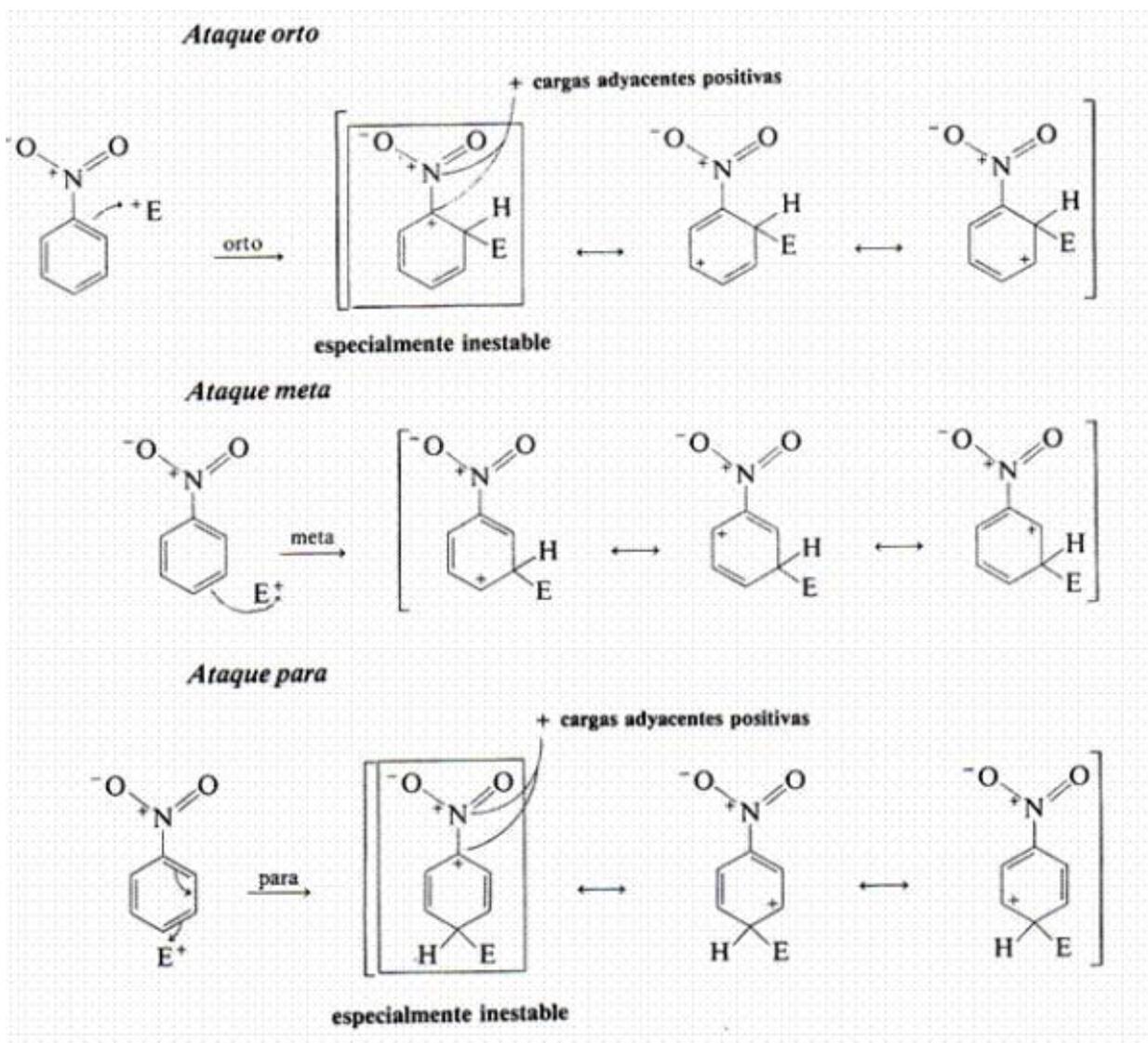
- YA SE HA VISTO QUE UN SUSTITUYENTE EN UN ANILLO BENCENICO TIENE SU MAYOR EFECTO EN LOS ÁTOMOS DE CARBONO ORTO Y PARA RESPECTO AL SUSTITUYENTE.
- UN SUSTITUYENTE DONADOR DE ELECTRONES ACTIVA PRINCIPALMENTE LAS POSICIONES ORTO Y PARA.
- UN SUSTITUYENTE QUE ATRAE ELECTRONES (COMO EL GRUPO NITRO) DESACTIVA PRICIPALMENTE ESTAS POSICIONES.



- ESTA DESACTIVACIÓN SELECTIVA DEJA LAS POSICIONES META COMO LAS MÁS REACTIVAS Y SE OBSERVA SUSTITUCIONES META EN LOS PRODUCTOS.
- **LOS DIRECTORES (ORIENTADORES) META**, QUE TAMBIÉN SE DENOMINAN **PERMISORES META**, DESACTIVAN MENOS LA POSICIÓN META QUE LAS ORTO Y PARA, PERMITIENDO LA SUSTITUCIÓN META.
- SE PUEDE DEMOSTRAR POR QUE EL GRUPO NITRO ES UN GRUPO DESACTIVANTE FUERTE TOMANDO EN CUENTA SUS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA.

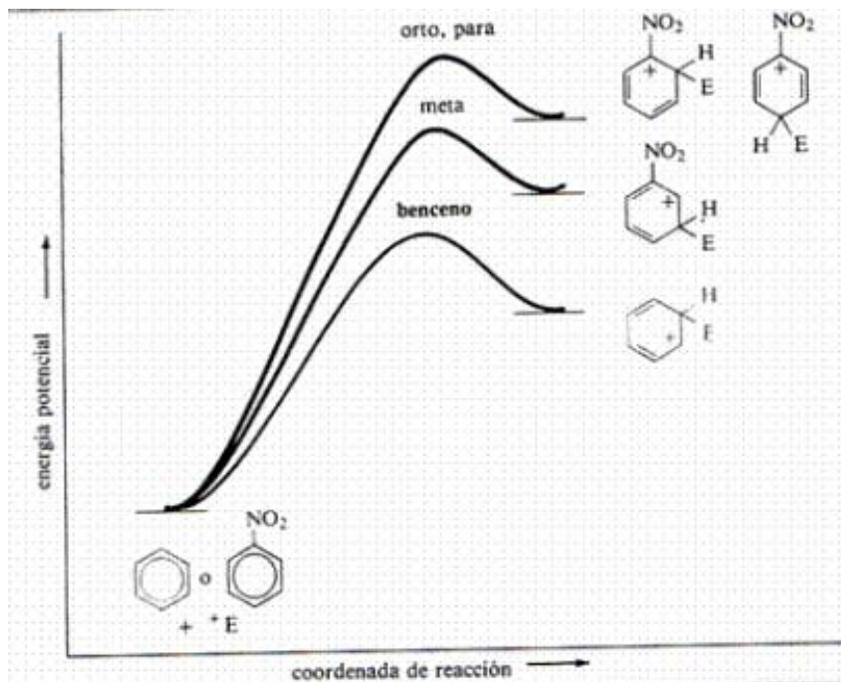


- EL ÁTOMO DE NITRÓGENO QUE TIENE UNA CARGA FORMAL POSITIVA, ATRAE POR INDUCCIÓN, LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL GRUPO AL QUE ESTA ENLAZADO.
- EN EL CASO DEL NITROBENCENO, EL GRUPO NITRO RETIRA DENSIDAD ELECTRÓNICA DEL ANILLO AROMÁTICO.
- ESTE ANILLO ES MENOS NUCLEOFÍLICO QUE EL BENCENO Y POR LO TANTO ESTÁ DESACTIVADO CUANDO REACCIONA COMO ELECTRÓFILO.
- MEDIANTE ANALISIS LAS REACCIONES EN CUESTIÓN SE PUEDE DEMOSTRAR POR QUÉ ESTE EFECTO DESACTIVANTE ES MÁS INTENSO EN LAS POSICIONES ORTO Y PARA, PERMITIENDO QUE PREDOMINEN LOS PRODUCTOS METASUSTITUIDOS.
- CADA COMPLEJO SIGMA TIENE SU CARGA POSITIVA REPARTIDA SOBRE TRES ÁTOMOS DE CARBONO.
- EN LOS CASOS EN QUE LA SUSTITUCIÓN ES ORTO Y PARA, UNO DE LOS ÁTOMOS DE CARBONO QUE LLEVA ESTA CARGA POSITIVA TAMBIÉN ESTÁ UNIDO AL ÁTOMO DE NITRÓGENO CON CARGA POSITIVA, EL DEL GRUPO NITRO.
- COMO CARGAS IGUALES SE REPELEN, ESTA GRAN PROXIMIDAD DE LAS DOS CARGAS POSITIVAS ES MUY INESTABLE.

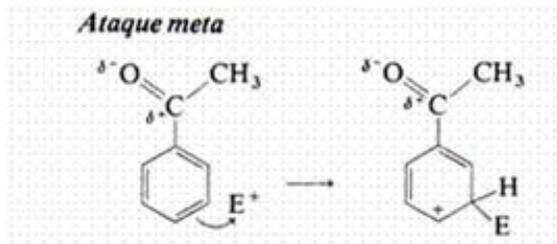
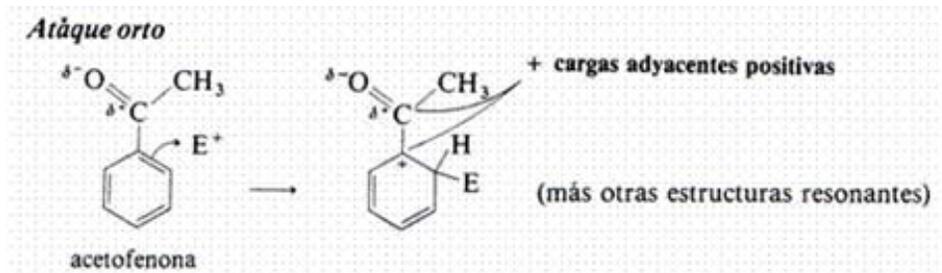


- EN EL COMPLEJO SIGMA QUE CORRESPONDE A LA SUSTITUCIÓN META, EL CARBONO ENLAZADO CON EL GRUPO NITRO NO COMPARTE LA CARGA POSITIVA DEL ANILLO.
- ES UNA SITUACIÓN MÁS ESTABLE, PORQUE LAS CARGAS ESTAN MÁS ALEJADAS
- COMO RESULTADO, EL NITROBENCENO REACCIONA PRINCIPALMENTE EN LA POSICIÓN META.
- SE PUEDE RESUMIR DICHIENDO QUE EL GRUPO NITRO ES UN GRUPO DESACTIVAMENTE Y QUE ES UN PERMISOR META O DIRECTO META.
- EL PERFIL DE ENERGÍA DADO A CONTINUACIÓN COMPARA LAS ENERGÍAS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN E INTERMEDIARIOS QUE CONDUCEN A LA SUSTITUCIÓN ORTO, META Y PARA DEL NITROBENCENO CON LAS DEL BENCENO.

- NOTESE QUE SE TIENE UNA ENRGÍA DE ACTIVACIÓN MAYOR PARA LA SUSTITUCIÓN DEL NITROBENCENO EN CUALQUIER POSICIÓN, LO QUE DA MENORES VELOCIDADES DE REACCIÓN QUE LAS QUE SE OBSERVAN EN EL CASO DEL BENCENO.



- ASÍ COMO TODOS LOS GRUPOS ACTIVADORES SON DIRECTORES ORTO-PARA, LA MAYOR PARTE DE LOS SUSTITUYENTES DESACTIVANTES SON DIRECTORES META.
- EN GENERAL, LOS SUSTITUYENTES DESACTIVANTES SON GRUPOS CON UNA CARGA POSITIVA (O UNA PARCIAL POSITIVA) EN EL ÁTOMO UNIDO AL ANILLO AROMÁTICO.
- COMO SE VIO EN EL CASO DEL GRUPO NITRO, ESTE ÁTOMO CARGADO POSITIVAMENTE REPELE CUALQUIER CARGA POSITIVA EN EL ÁTOMO DE CARBONO ADYACENTE DEL ANILLO.
- DE LOS COMPLEJOS SIGMA POSIBLE, SÓLO EL QUE CORRESPONDA A LA SUSTITUCIÓN META NO TIENE UNA CARGA POSITIVA EN ESTE CARBONO.
- POR EJEMPLO, LA CARGA PARCIAL POSITIVA EN UN CARBONO CARBONILO PERMITE LA SUSTITUCIÓN PRINCIPALMENTE EN LA POSICIÓN META.



- EN LA TABLA DADA A CONTINUACIÓN SE LISTA ALGUNOS SUSTITUYENTES COMUNES QUE SON DESACTIVANTES Y DIRECTORES META.
- TAMBIÉN SE DAN LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA PARA INDICAR CÓMO SURGE UNA CARGA POSITIVA EN EL ÁTOMO UNIDO AL ANILLO AROMÁTICO.

RESUMEN DE GRUPOS DESACTIVANTES, DIRECTORES META

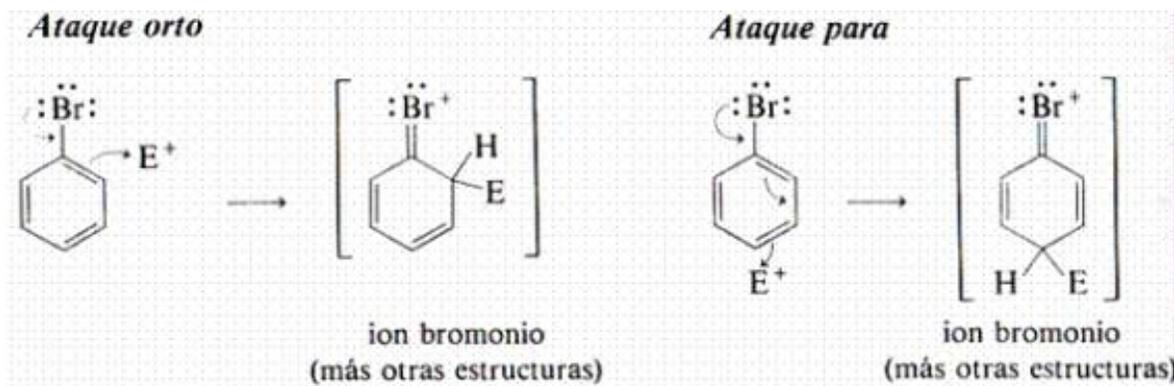
Grupo	Estructuras resonantes	Ejemplo
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O}^- \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]$	 nitrobenzeno
$-\text{SO}_3\text{H}$ ácido sulfónico	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O}^- \end{array} \text{O}-\text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{O}-\text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O}^- \end{array} \text{O}-\text{H} \right]$	 ácido bencensulfónico
$-\text{C}\equiv\text{N}$ ciano	$\left[-\text{C}\equiv\text{N} \longleftrightarrow -\text{C}^+\equiv\text{N}^- \right]$	 benzonitrilo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ cetona o aldehído	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \longleftrightarrow -\text{C}^+-\text{R} \end{array} \right]$	 acetofenona
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ éster	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \longleftrightarrow -\text{C}^+-\text{O}-\text{R} \end{array} \right]$	 benzoato de metilo
$-\text{N}^+\text{R}_3$ amonio cuaternario	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{N}^+ \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	 yoduro de trimetilaniilo

SUSTITUYENTES HALOGENADOS: DESACTIVANTES Y DIRECTORES ORTO-PARA.

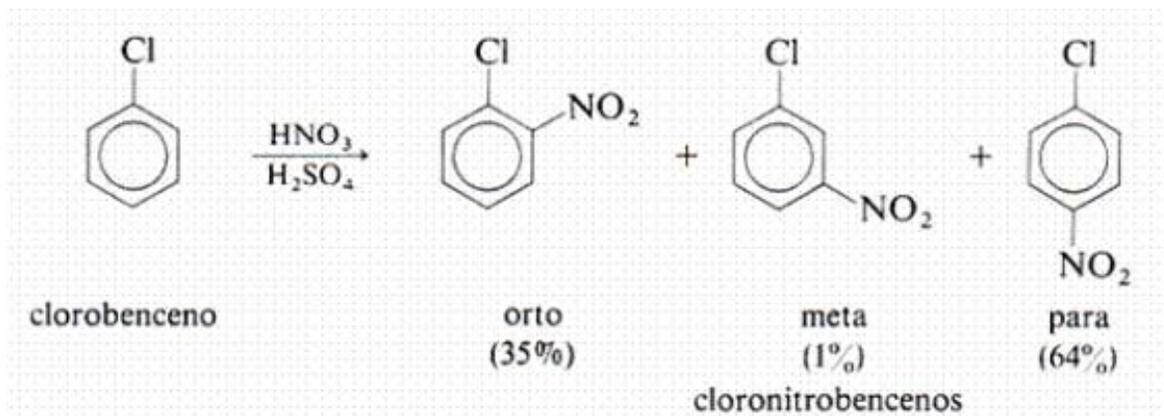
- LOS HALOBENCENOS SON EXCEPCIONES A LA REGLA GENERAL. LOS HALÓGENOS SON GRUPOS DESACTIVANTES, SIN EMBARGO, SON DIRECTORES ORTO-PARA.
- SE PUEDE EXPLICAR ESTA COMBINACIÓN RARA DE PROPIEDADES CONSIDERANDO QUE:
 1. LOS HALOGENOS SON MUY ELECTRONEGATIVOS Y ATRAEN LA DENSIDAD ELECTRÓNICA DE UN ÁTOMO DE CARBONO A TRAVÉS DEL ENLACE SIGMA.
 2. LOS HALOGENOS TIENEN ELECTRONES NO ENLAZANTES QUE PUEDEN DONAR SU DENSIDAD ELECTRÓNICA A TRAVÉS DEL ENLACE PI.



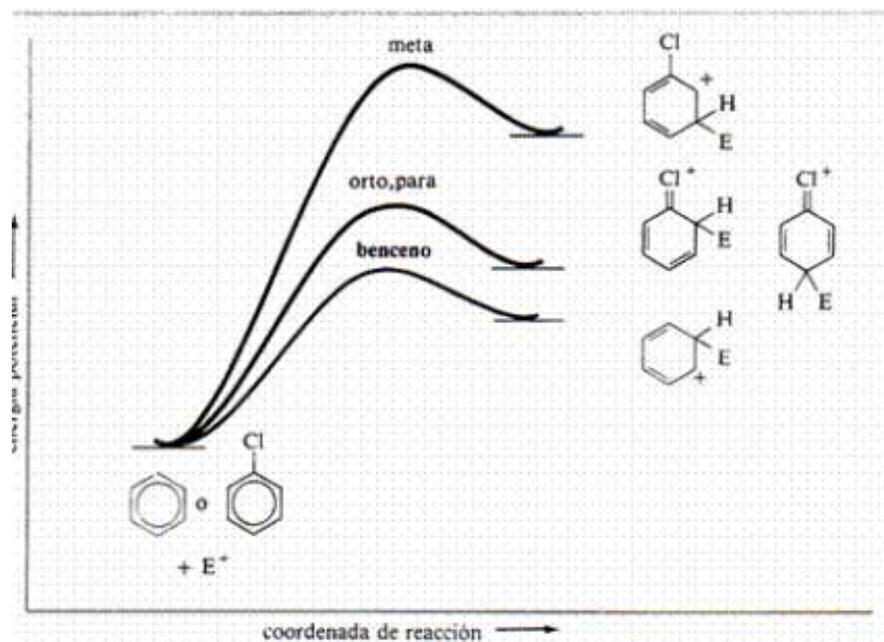
- SI UN ELECTRÓFILO REACCIONA EN LA POSICIÓN ORTO O PARA, LA CARGA POSITIVA DEL COMPLEJO SIGMA ES COMPARTIDA POR EL ÁTOMO DE CARBONO UNIDO AL HALOGENO.
- LOS ELECTRONES NO ENLAZANTES DEL HALÓGENO PUEDEN DESLOCALIZAR MÁS LA CARGA EN EL HALÓGENO, DÁNDOLE ESTRUCTURA DE ION HALOGENONIO.
- ES ESTA ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA LA QUE PERMITE QUE UN HALÓGENO SEA DONADOR PI, AL MISMO TIEMPO QUE ATRAE ELECTRONES POR SU ELECTRONEGATIVIDAD.



- LA REACCIÓN EN LA POSICIÓN META DA UN COMPLEJO SIGMA CUYA CARGA POSITIVA NO ESTÁ DESLOCALIZADA POR LA ESTRUCTURA DE IÓN HALOGENONIO.
- LA SIGUIENTE REACCIÓN DE NITRACIÓN DEL CLOROBENCENO, EJEMPLIFICA LA FUERTE PREFERENCIA PARA SUSTITUIR EN ORTO Y PARA.

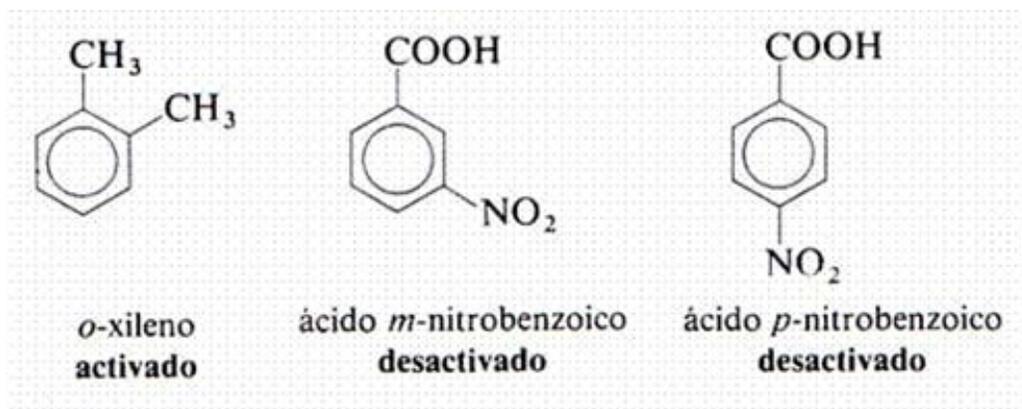


- A CONTINUACIÓN SE DA GRAFICAMENTE EL EFECTO DEL ÁTOMO DE HALÓGENO, CON UN PERFIL DE ENERGÍA QUE COMPARA LAS ENERGÍAS DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN E INTERMEDIARIOS PARA EL ATAQUE ELECTROFÍLICO DEL CLOROBENCENO Y DEL BENCENO.
- EN LAS REACCIONES DEL CLOROBENCENO ESTÁN EN JUEGO ENERGÍAS MAYORES, EN ESPECIAL PARA EL ATAQUE EN LA POSICIÓN META.

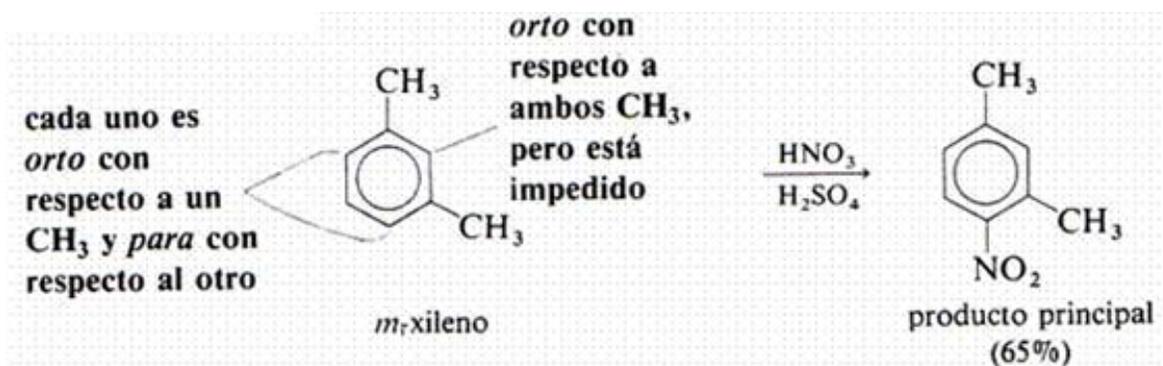


EFFECTOS SOBRE LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA DE MAS DE UN SUSTITUYENTE.

- DOS SUSTITUYENTES O MÁS EJERCEN UN EFECTO COMBINADO SOBRE LA REACTIVIDAD DEL ANILLO AROMÁTICO.
- SI LOS GRUPOS SE REFUERZAN ENTRE SÍ SERÁ FÁCIL DE PREDECIR.
- POR EJEMPLO SE PUEDE PREDECIR QUE TODOS LOS XILENOS (DIMETILBENCENOS) ESTÁN ACTIVADOS HACIA LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICAS PORQUE LOS DOS GRUPOS METILOS SON ACTIVANTES.
- EN EL CASO DEL NITROBENZOICO AMBOS SUSTITUYENTES SON DESACTIVANTES Y PODEMOS PREDECIR QUE EL ÁCIDO NITROBENCENICO ESTÁ DESACTIVADO CON RESPECTO AL ATAQUE POR UN ELECTRÓFILO.

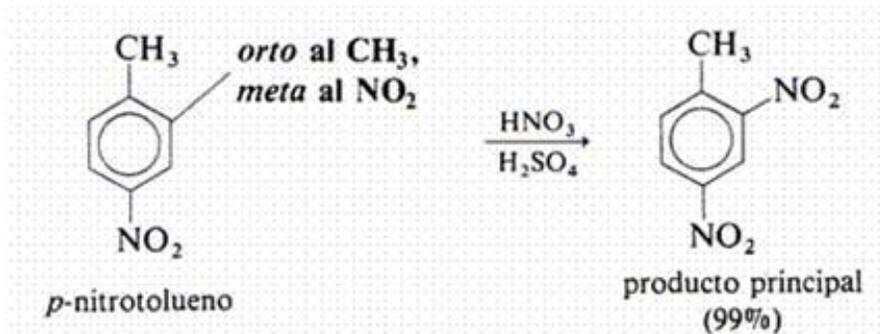


- LA ORIENTACIÓN DE LA ADICIÓN SE PREDICE FÁCILMENTE EN MUCHOS CASOS.
- POR EJEMPLO, EN EL *m*-XILENO HAY DOS POSICIONES QUE SON ORTO A UNO DE LOS GRUPOS METILO Y PARA EL OTRO.
- LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA SE PRESENTA PRINCIPALMENTE EN ESTAS POSICIONES EQUIVALENTES.

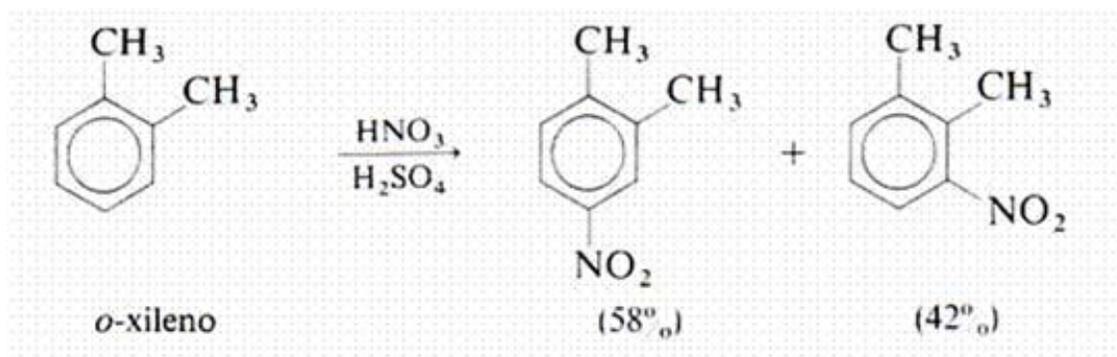


- PUEDE HABER ALGO DE SUSTITUCIÓN EN LA POSICIÓN INTERMEDIA A LOS DOS GRUPOS METILOS (ORTO CON RESPECTO A LOS DOS) PERO DICHA POSICIÓN ESTÁ IMPEDIDA ESTÉRICAMENTE Y ES MENOS REACTIVA QUE LAS OTRAS DOS POSICIONES ACTIVADAS.

- EN EL *p*-NITROTOLUENO, EL GRUPO METILO DIRIGE A UN ELECTRÓFILO HACIA SUS POSICIONES ORTO.
- EL GRUPO NITRO DIRIGUE HACIA LAS MISMAS POSICIONES, PORQUE SON SUS POSICIONES META.



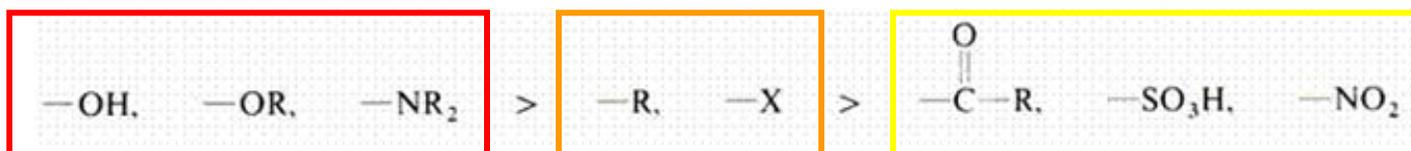
- CUANDO LOS EFECTOS DIRECTORES DE DOS O MÁS SUSTITUYENTES SE Oponen entre sí, ES MÁS DIFÍCIL PREDECIR DONDE REACCIONARÁ UN ELECTRÓFILO.
- EN MUCHOS CASOS SE OBTIENEN MEZCLAS.
- POR EJEMPLO, EL *o*-XILENO ESTÁ ACTIVO EN TODAS SUS POSICIONES Y ENTONCES SE OBTIENE UNA MEZCLA DE PRODUCTOS SUSTITUIDOS.



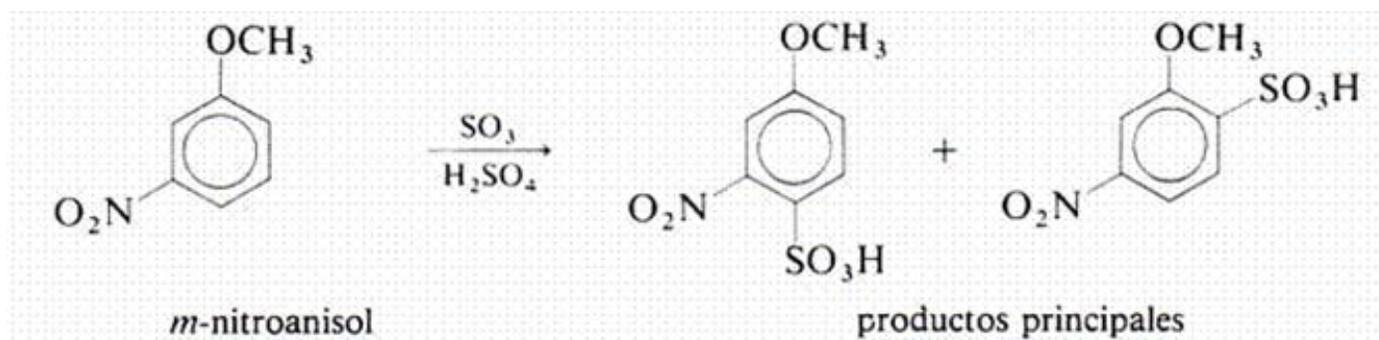
- CUANDO HAY OPOSICIONES ENTRE UN GRUPO ACTIVANTE Y UNO DESACTIVANTE, GENERALMENTE EL GRUPO ACTIVANTE ES EL QUE DIRIGE LA SUSTITUCIÓN.
- COMO REGLA GENERAL SE PUEDE AFIRMAR: **“LOS GRUPOS ACTIVADORES GENERALMENTE SON DIRECTORES MÁS PODEROSOS QUE LOS DESACTIVADORES”**.

• ES UTIL CLASIFICAR LOS SUSTITUYENTES EN TRES CLASES, DESDE LOS MÁS PODEROSOS HASTA LOS MÁS DÉBILES:

1. DIRECTORES POTENTES ORTO-PARA QUE ESTABILIZAN LOS COMPLEJOS SIGMA POR RESONANCIA. SON EJEMPLOS LOS GRUPOS $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ Y $-\text{NR}_2$.
2. DIRECTORES MODERADOS ORTO-PARA, COMO LOS GRUPOS ALQUILO Y LOS HALOGENOS.
3. DIRECTORES META



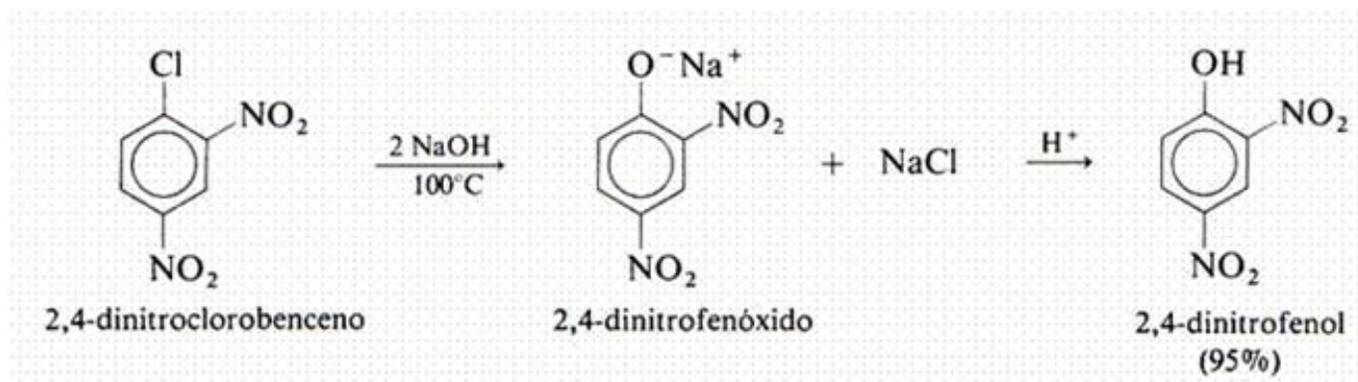
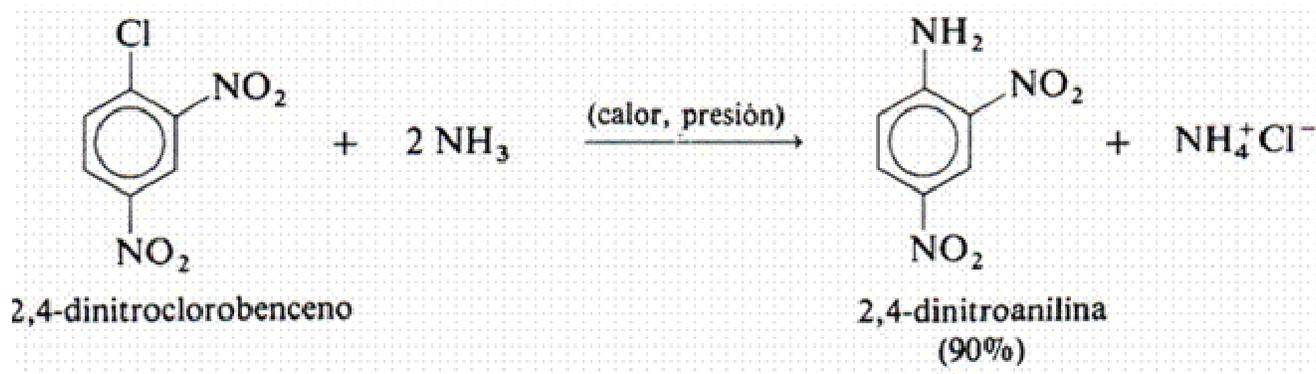
- SI DOS SUSTITUYENTES DIRIGEN UN ELECTRÓFILO HACIA DIFERENTES SITIOS DE REACCIÓN, PREDOMINA EL SUSTITUYENTE QUE SEA EL DIRECTOR MÁS POTENTE Y SERÁ EL QUE DIRIJA EL SUSTITUYENTE.
- EL METOXILO ES UN DIRECTOR MÁS POTENTE QUE EL GRUPO NITRO Y LA SUSTITUCIÓN SE REALIZA EN LA POSICIÓN ORTO Y PARA CON RESPECTO A DICHO GRUPO.



- LOS EFECTOS ESTÉRICOS IMPIDEN LA SUSTITUCIÓN EN LA POSICIÓN ORTO QUE ESTÁ IMPEDIDA, TANTO AL GRUPO NITRO COMO AL METOXILO.

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

- LOS NUCLEÓFILOS PUEDEN DESPLAZAR A LOS IONES HALUROS DE HALUROS DE ARILO, ESPECIALMENTE SI HAY GRUPOS QUE ATRAEN ELECTRONES EN POSICIÓN ORTO O PARA CON RESPECTO AL HALURO.
- COMO UN NUCLEÓFILO SUSTITUYE UN GRUPO SALIENTE EN UN ANILLO AROMÁTICO, ESTA CLASE DE REACCIONES SE DENOMINA SUSTITUCIONES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS.
- LOS SIGUIENTES EJEMPLOS MUESTRAN QUE TANTO EL AMONIACO COMO ION HIDROXILO PUEDEN DESPLAZAR AL CLORURO DEL 2,4-DINITROCLOROBENCENO:

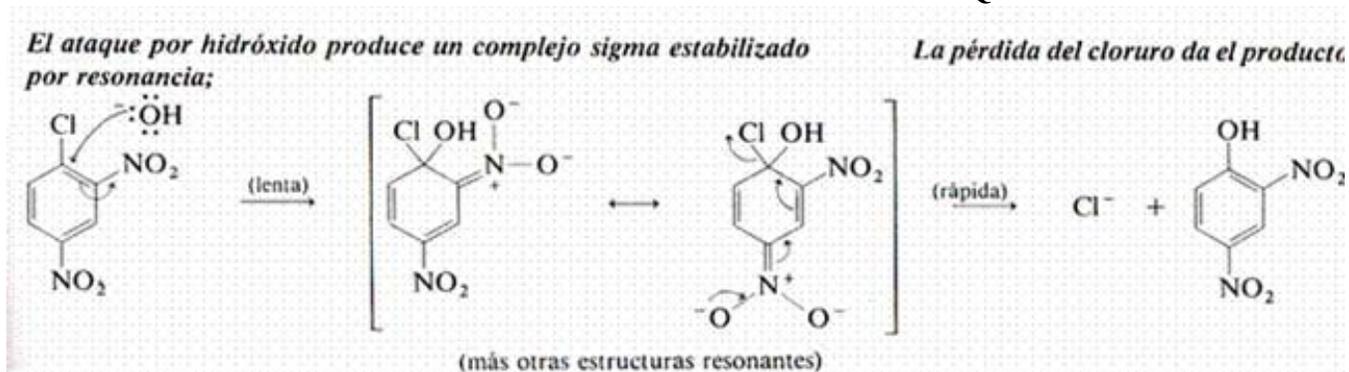


- LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA ES LA REACCIÓN MÁS IMPORTANTE DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS PORQUE TIENE AMPLIAS APLICACIONES EN SINTESIS DE TALES SUSTANCIAS.
- EN CAMBIO, LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA ESTÁ MÁS RESTRINGIDA EN SUS APLICACIONES Y ES ÚTIL PARA UN NÚMERO LIMITADO DE REACCIONES Y SINTESIS.
- EN LA SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS AROMÁTICAS, UN ELECTRÓFILO FUERTE REEMPLAZA UN PROTÓN EN UN ANILLO AROMÁTICO.

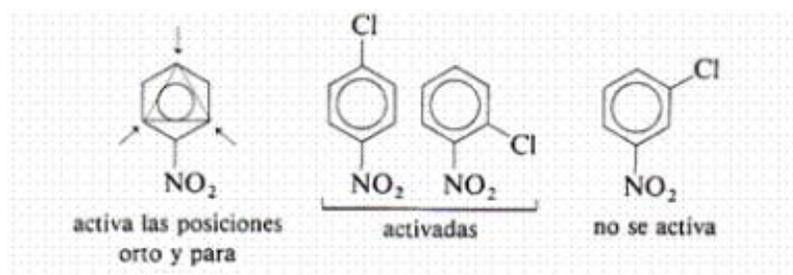
- EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA, UN NUCLEÓFILO FUERTE REEMPLAZA A UN GRUPO SALIENTE, COMO UN HALUROS.
- LOS MECANISMOS DE LAS SUSTITUCIONES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICAS DE LAS REACCIONES ANTE SEÑALADAS NO SON OBVIOS.
- NO SON NI S_N2 NI S_N1 .
- LOS SUSTITUYENTES QUE ATREN ELECTRONES (GRUPO NITRO) ACTIVAN AL ANILLO HACIA LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA, LO QUE INDICA QUE EL ESTADO DE TRANSICIÓN ESTÁ DESARROLLANDO UNA CARGA NEGATIVA.
- LAS SUSTITUCIONES NUCLEOFÍLICAS AROMÁTICA SON MUCHO MAS DIFÍCILES SI NO TIENEN CUANDO MENOS UN GRUPO POTENTE QUE ATRE ELECTRONES
- ESTE EFECTO ES OPUESTO AL DE LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA DONDE SUSTITUYENTES QUE ATRAEN ELECTRONES DETIENEN O AMINORAN LA REACCIÓN.
- DOS MECANISMO POSIBLES PARA LAS RECCIONES NUCLEOFÍLICA AROMÁTICAS.
 - UNO SEMEJANTE AL MECANISMO DE LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA, EXCEPTO QUE INTERVIENEN NUCLEÓFILOS Y CARBANIONES EN LUGAR DE ELECTRÓFILOS Y CARBOCATIONES.
 - EL OTRO MECANISMO IMPLICA AL “BENCINO”, UN INTERMEDIARIO REACTIVO Y POCO USUAL.

EL MECANISMO DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN

- CONSIDEREMOS LA REACCIÓN DEL 2,4-DINIROCLOROBENCENO CON HIDRÓXIDO DE SODIO.
- SI EL HIDROXÍLO ATACA AL CARBONO UNIDO AL CLORO, RESULTA UN COMPUESTO SIGMA CARGADO NEGATIVAMENTE.
- LA CARGA NEGATIVA ESTÁ DESLOCALIZADA SOBRE LOS CARBONOS ORTO Y PARA. ESTABILIZADA POR LOS GRUPOS NITRO, QUE ATRAE ELECTRONES.
- ESTOS GRUPOS NITRO ESTABILIZAN LA CARGA NEGATIVA TANTO POR EFECTO INDUCTIVO COMO POR RESONANCIA.
- LA PERDIDA DEL ION CLORURO EN EL COMPLEJO SIGMA PRODUCE 2,4-DINITROFENOL.



- LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA QUE SE MUESTRAN ARRIBA, INDICAN CÓMO LOS GRUPOS NITRO EN POSICIÓN ORTO Y PARA CON RESPECTO AL GRUPO HALURO, AYUDAN A ESTABILIZAR AL INTERMEDIARIO (Y AL ESTADO DE TRANSICIÓN QUE CONDUCE A ÉL)
- SIN GRUPOS QUE ATRAEN ELECTRONES EN ESTAS POSICIONES NO ES PROBABLE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO SIGMA CARGADO NEGATIVAMENTE.

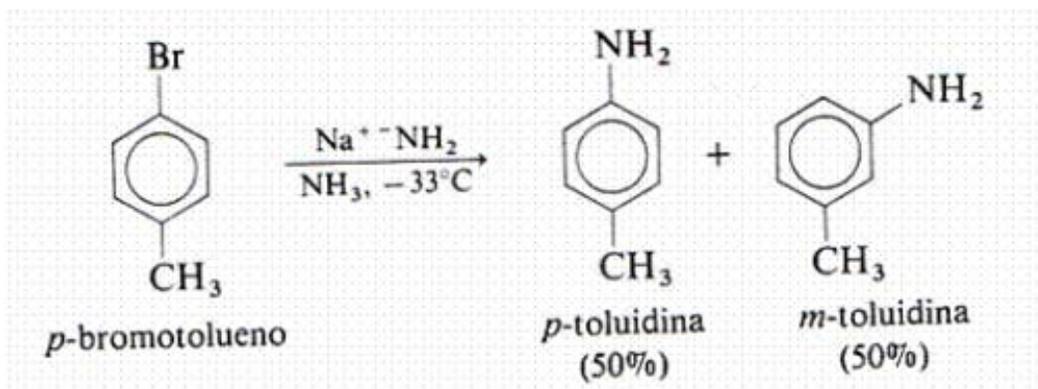


EL MECANISMO CON BENCINO: ELIMINACIÓN -ADICIÓN

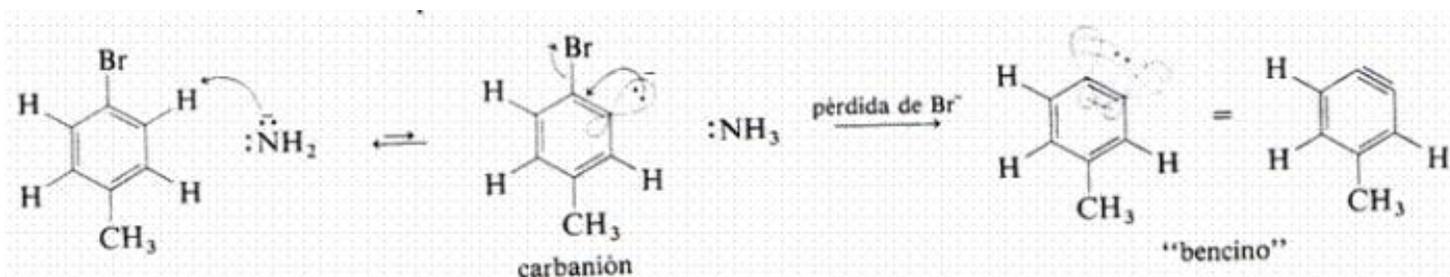
- EL MECANISMO DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN PARA LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA NECESITA LOS SUSTITUYENTES QUE ATRAEN ELECTRONES EN EL ANILLO AROMÁTICO.
- SIN EMBARGO BAJO CONDICIONES EXTREMAS, LOS HALOBENCENOS NO ACTIVADOS REACCIONAN CON BASES FUERTES.
- POR EJEMPLO LA SINTESIS COMERCIAL DEL FENOL (“PROCESO DOW”) IMPLICA EL TRATAMIENTO DEL CLOROBENCENO CON HIDRÓXIDO DE SODIO Y UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE AGUA EN UN REACTOR A PRESIÓN Y 350°.



- DE IGUAL MANERA, EL CLOROBENCENO REACCIONA CON SODAAMIDA (NaNH_2 , BASE FUERTE), PARA PRODUCIR ANILINA Ph-NH_2 . ESTA REACCIÓN NO NECESITA DE TEMPERATURAS ALTAS Y SE REALIZA EN AMONIACO A -33° .
- LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE DERIVADOS DESACTIVADOS DEL BENCENO SE LLEVA A CABO MEDIANTE UN MECANISMO DIFERENTE AL DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN QUE VIMOS CON LOS HALOBENCENOS NITRO-SUSTITUIDOS.
- UNA PISTA SOBRE EL MECANISMO NOS DA LA REACCIÓN DEL *p*-BROMOTOLUENO CON SODA AMIDA.
- LOS PRODUCTOS SON UNA MEZCLA 50:50 DE *m*- Y *p*-TOLUIDINA.

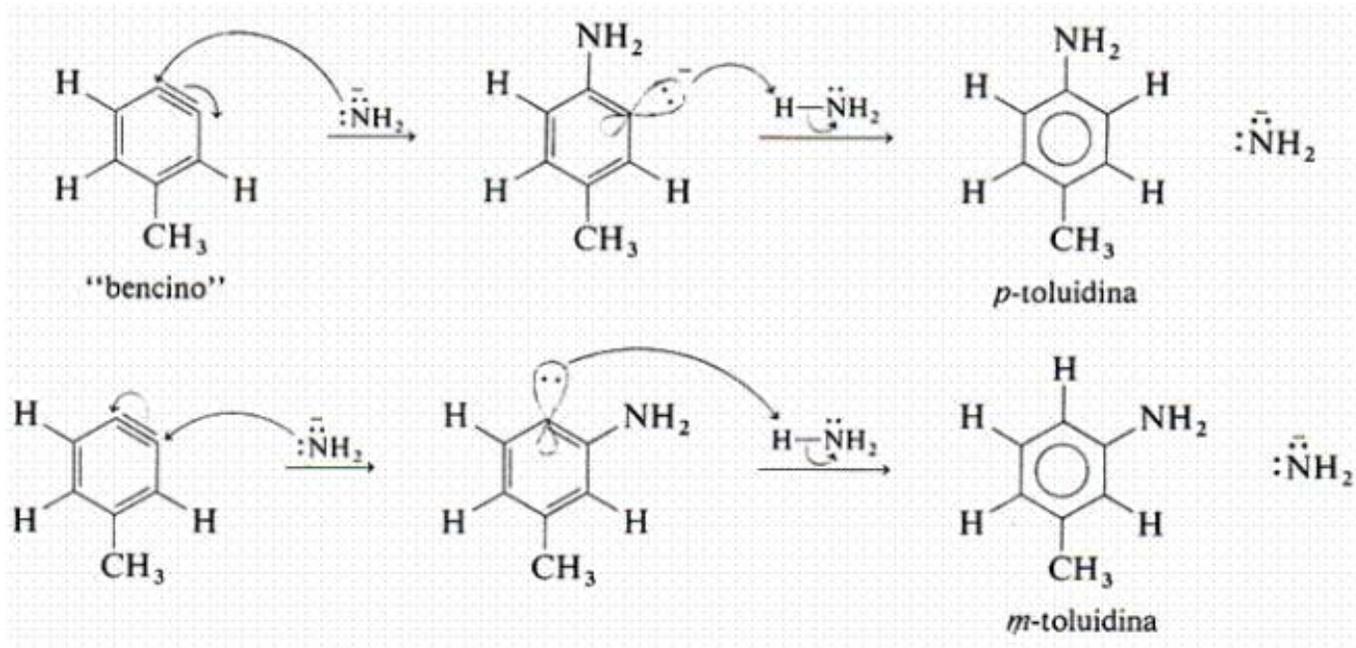


- ESTOS DOS PRODUCTOS SE EXPLICAN POR UN MECANISMO DE ELIMINACIÓN – ADICIÓN QUE SE LLAMA EL MECANISMO DEL BENCINO, DEBIDO AL INTERMEDIARIO POCO USUAL QUE IMPLICA.
- LA SODA AMIDA (O EL HIDRÓXIDO DE SODIO EN EL PROCESO DOW) REACCIONA COMO UNA BASE, SUSTRAYENDO UN PROTÓN.
- EL PRODUCTO ES UN CARBANIÓN CON UNA CARGA NEGATIVA Y UN PAR NO ENLAZANTE DE ELECTRONES, LOCALIZADOS EN EL ORBITAL SP^2 QUE FORMABA EL ENLACE C-H .
- EL CARBANIÓN PUEDE EXPULSAR UN ION BROMURO PARA CONVERTIRSE EN UNA ESPECIE NEUTRA.



- CUANDO SALE EL BROMURO DEJA UN ORBITAL SP^2 VACIO. ESTE ORBITAL SE SOLAPA CON EL ORBITAL LLENO VECINO, DANDO UN ENLACE ADICIONAL ENTRE ESOS DOS ÁTOMOS DE CARBONO.

- AL INTERMEDIARIO, SE LE LLAMA BENCINO, PORQUE ES POSIBLE SIMBOLIZARLO TRAZANDO UN TRIPLE ENLACE.
- SIN EMBARGO, POR LO GENERAL LOS TRIPLE ENLACES SON LINEALES, DE MODO QUE ESTE TRIPLE ENLACE ES MUY TENCIONADO Y POR LO TANTO MUY REACTIVO.
- EL AMIDURO (NH_2^-) ES UN NUCLEÓFILO Y ATACA EN CUALQUIER EXTREMO DEL REACTIVO Y DEBIL TRIPLE ENLACE DEL BENCINO.
- LA PROTONACIÓN SUBSIGUIENTE PRODUCE LA TOLUIDINA.
- APROXIMADAMENTE LA MITAD DEL PRODUCTO ES RESULTADO DEL ATAQUE POR EL ION AMIDURO EN EL CARBONO META Y LA OTRA MITAD POR EL ATAQUE EN EL CARBONO PARA.



- EN RESUMEN, EL MECANISMO DEL BENCINO OPERA CUANDO EL HALOBENCENO ESTÁ DESACTIVADO CON RESPECTO A LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA Y SE EMPLEA CONDICIONES DRÁSTICAS CON UN BASE FUERTE.
- LA REACCIÓN IMPLICA UNA ELIMINACIÓN PARA FORMAR UN BENCINO INTERMEDIARIO MUY REACTIVO.
- EL ATAQUE NUCLEOFÍLICO, SEGUIDO DE PROTONACIÓN, DA EL PRODUCTO DE SUSTITUCIÓN.