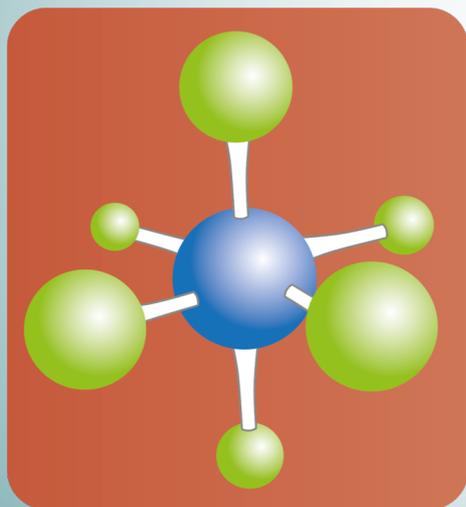


Química

BLOQUE III

TEMA 12: COMPUESTOS AROMÁTICOS



Ana Carmen Perdigón Aller
Marina González Barriuso
Miguel García Iglesias

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA
DE PROCESOS Y RECURSOS

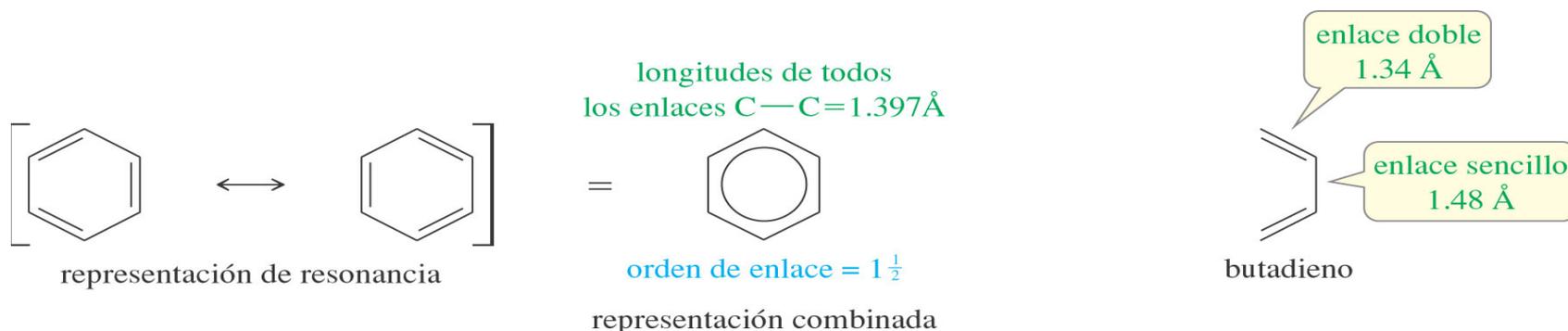
Este material se publica bajo la siguiente licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



Resonancia en el benceno

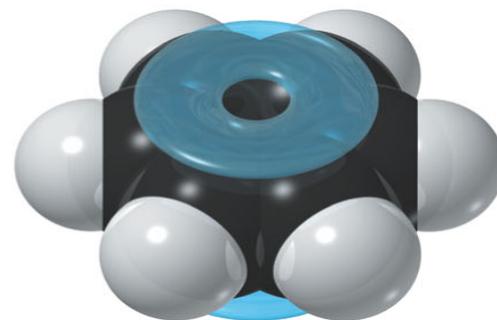
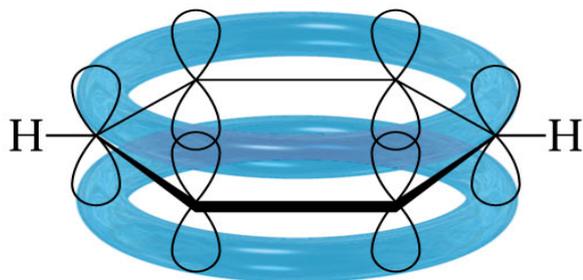
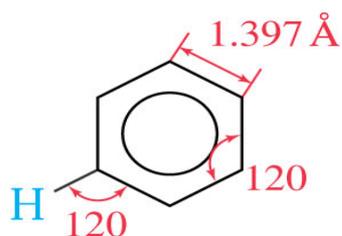
El benceno es un híbrido de resonancia de las dos estructuras de Kekulé. Esta representación implica que los electrones pi están deslocalizados, con un orden de enlace de 1,5 entre los átomos de carbono adyacentes. Las longitudes de los enlaces carbono-carbono del benceno son más cortas que las de los enlaces sencillos, y más largas que las de los dobles enlaces



La resonancia del benceno se puede representar dibujando un círculo dentro del anillo de seis miembros como una representación combinada

Representación orbital del benceno.

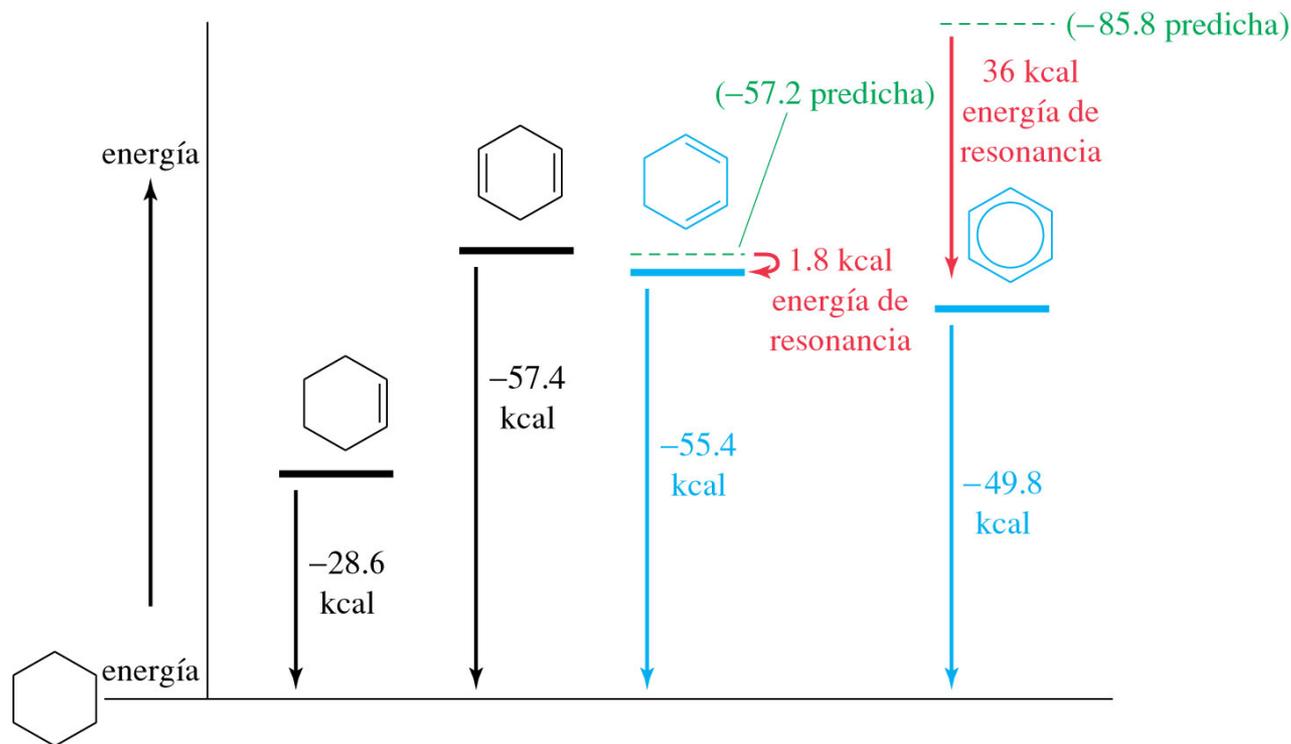
El benceno es un anillo plano de átomos de carbono con hibridación sp^2 , y con todos los orbitales p no hibridados alineados y solapados. La longitud de todos los enlaces carbono-carbono es de $1,397 \text{ \AA}$ y todos los ángulos de enlace son de 120° .



La conjugación y la deslocalización de los electrones en el benceno proporcionan a este compuesto una estabilidad mayor que la de los ciclos no conjugados. El término compuesto aromático se utiliza para describir un compuesto cíclico con dobles enlaces conjugados y que se estabiliza por resonancia.

Calores molares de hidrogenación.

El benceno no tiene el calor predicho de hidrogenación de $-85,8$ kcal/mol. El calor observado de hidrogenación es $-49,8$ kcal/mol, con una diferencia de 36 kcal. Esta diferencia entre el valor predicho y el observado se denomina energía de resonancia.



Anulenos.

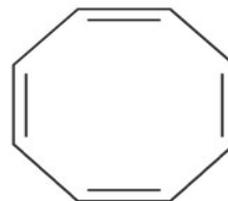
A los hidrocarburos cíclicos con dobles enlaces y enlaces sencillos alternados se les denomina anulenos. Por ejemplo, el benceno es un anuleno de seis miembros, por lo que también se le denomina [6]anuleno. El ciclobutadieno es el [4]anuleno, el ciclooctatetraeno es el [8]anuleno y así sucesivamente.



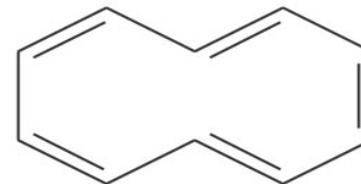
ciclobutadieno
[4]anuleno



benceno
[6]anuleno



ciclooctatetraeno
[8]anuleno

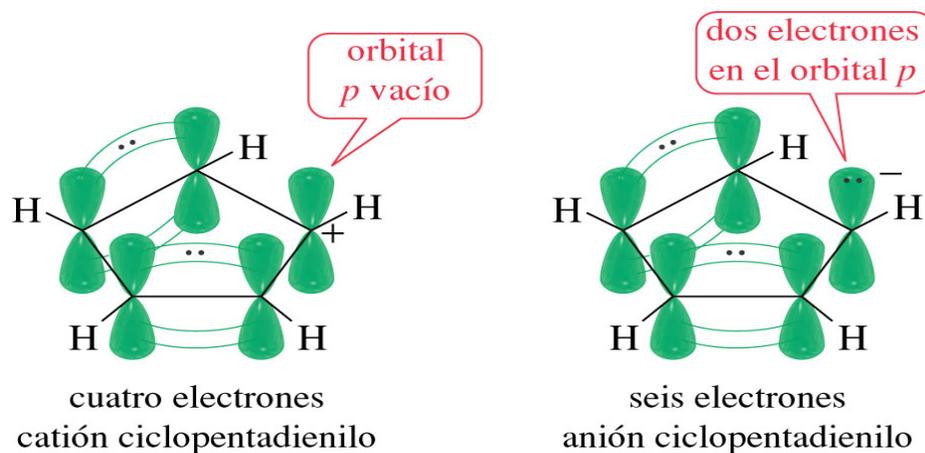


cyclodecapentaeno
[10]anuleno

Para que un compuesto sea aromático debe ser un ciclo con dobles enlaces conjugados, debe ser plano para permitir que los orbitales p se solapen y debe tener un número $(4n+2)$ de electrones pi. El ciclobutadieno y el ciclooctatetraeno no son aromáticos

Iones del ciclopentadienilo.

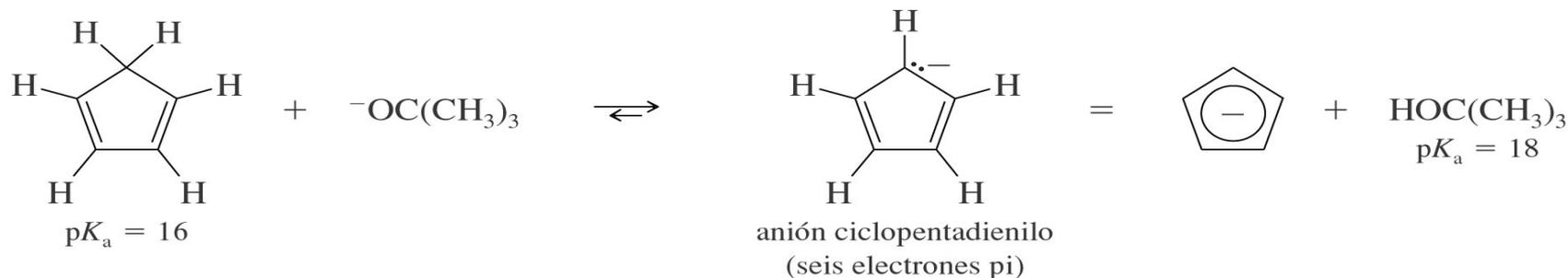
Se puede representar un anillo de cinco miembros en el que los átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y todos los orbitales p no hibridados se alinean paralelamente para solaparse y formar OM multicéntricos, con deslocalización electrónica cíclica. Si el sistema poseyera cinco electrones π sería un radical, ya que con un número impar de electrones, habría uno desapareado. Este sistema sería neutro y no aromático. Con cuatro electrones π , estaríamos ante un carbocatión y la regla de Hückel predice que este sistema será antiaromático. Con seis electrones π , la regla de Hückel predice que el sistema será aromático.



El anión ciclopentadienilo (seis electrones π) se puede formar fácilmente abstrayendo un protón desde el ciclopentadieno con una base

Desprotonación del ciclopentadieno.

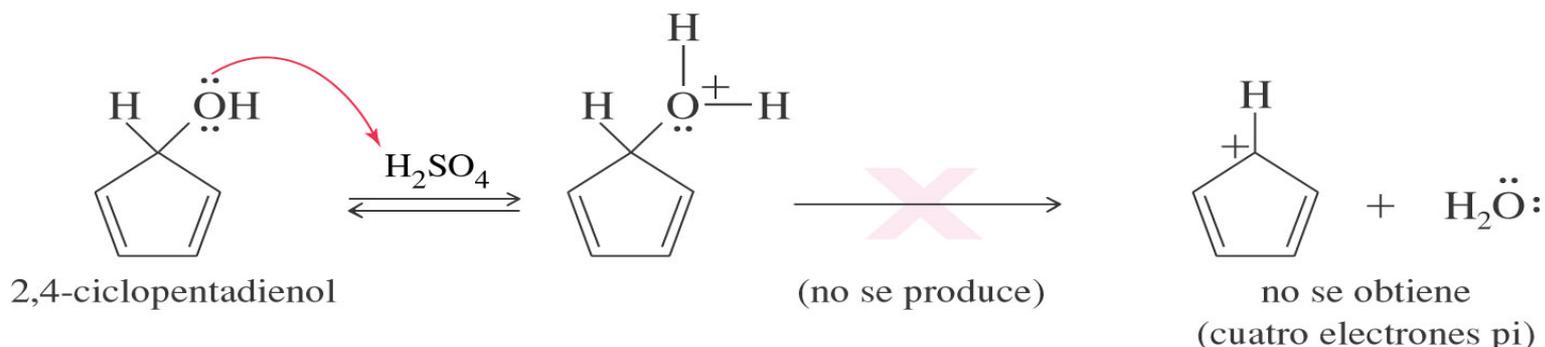
La mayor acidez del ciclopentadieno se debe a que la pérdida de un protón transforma el dieno no aromático en un anión ciclopentadienilo aromático.



Desprotonando el átomo de carbono con hibridación sp^3 del $-\text{CH}_2-$, los electrones en los orbitales p se pueden deslocalizar sobre los cinco átomos de carbono.

Catión ciclopentadienilo

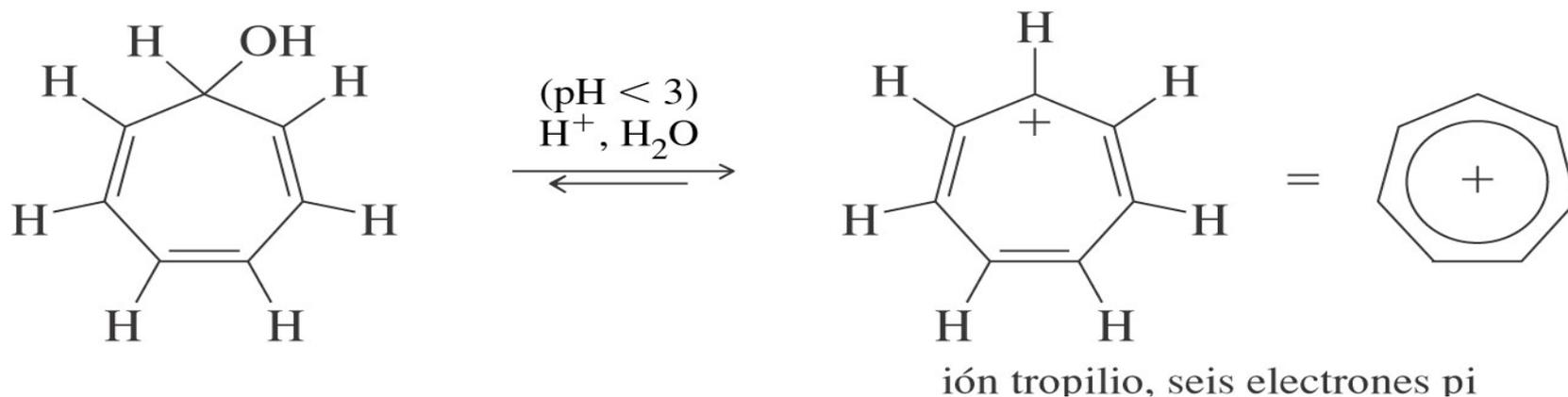
La regla de Hückel predice que el catión ciclopentadienilo, con cuatro electrones pi, es antiaromático. De acuerdo con esta predicción, el catión ciclopentadienilo no se forma fácilmente



Cuando el 2,4-ciclopentadienol se trata con ácido sulfúrico, no se disocia en agua. El catión ciclopentadienilo no es estable, por lo que no se forma.

Catión cicloheptatrienilo.

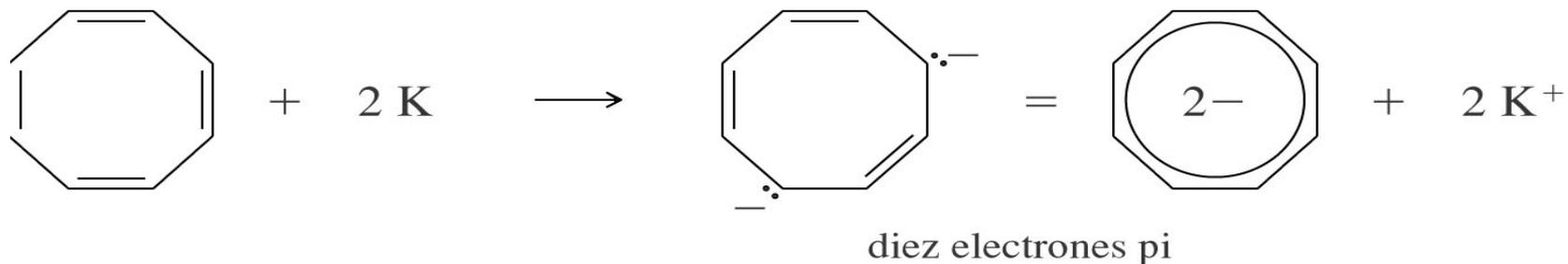
El catión cicloheptatrienilo se forma fácilmente tratando el correspondiente alcohol con ácido sulfúrico diluido ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$).



El catión cicloheptatrienilo se denomina comúnmente ión tropilio.

Dianión ciclooctatetraeno.

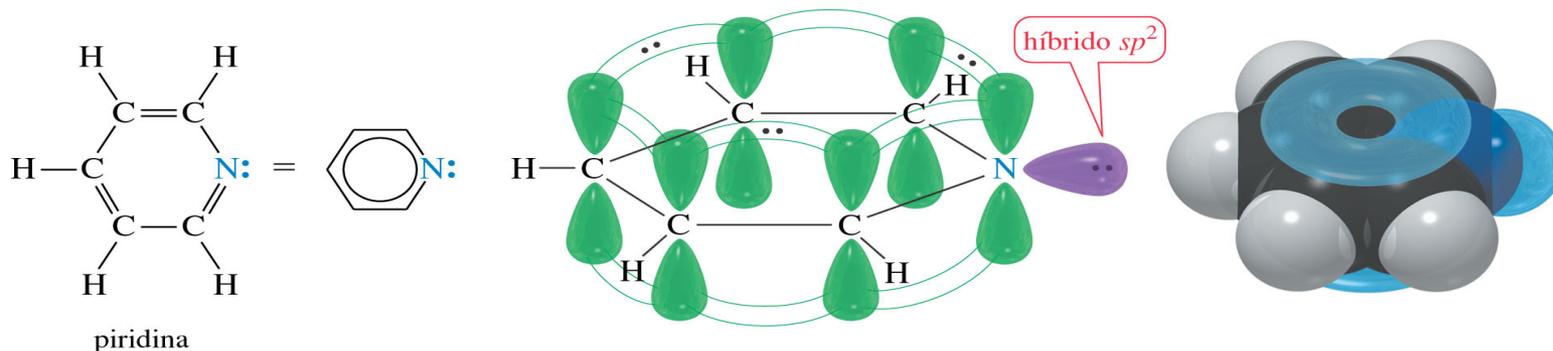
Los dianiones de los hidrocarburos son raros y generalmente es más difícil que se formen; sin embargo, el ciclooctatetraeno reacciona con potasio metálico y se obtiene un dianión aromático.



El ciclooctatetraeno es antiaromático, pero el dianión ciclooctatetraeno, con 10 electrones, es aromático ($4N + 2$, $N = 2$).

Sistema pi de la piridina.

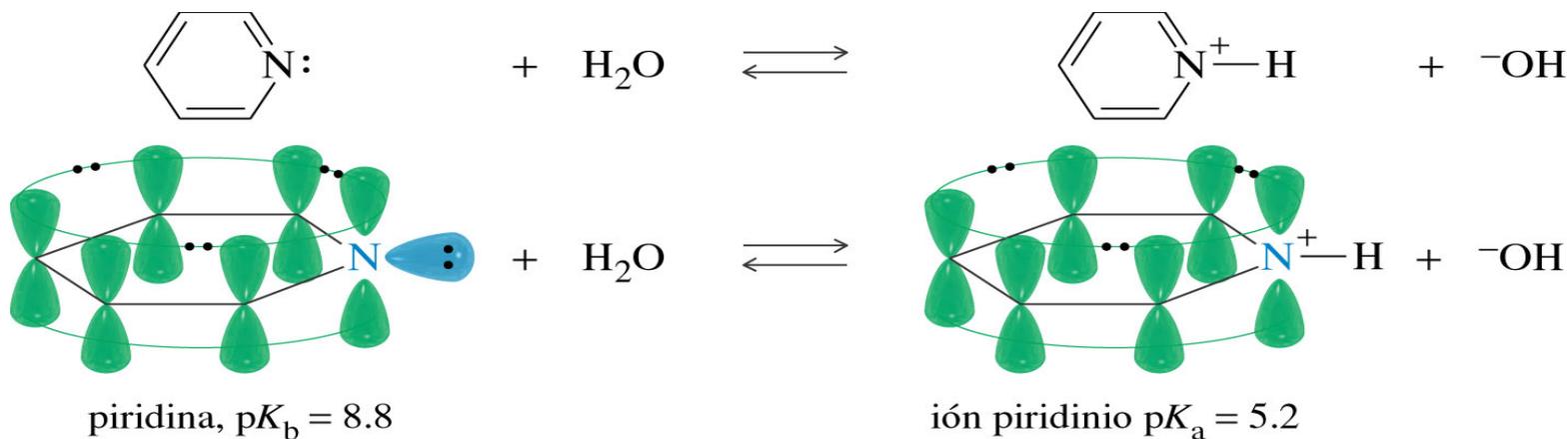
La piridina tiene seis electrones deslocalizados en su sistema pi cíclico. Los dos electrones no enlazantes del nitrógeno están en su orbital sp^2 y no interactúan con los electrones pi del anillo.



El par solitario de electrones no tendrá ningún efecto sobre la aromaticidad de la piridina.

Protonación de la piridina.

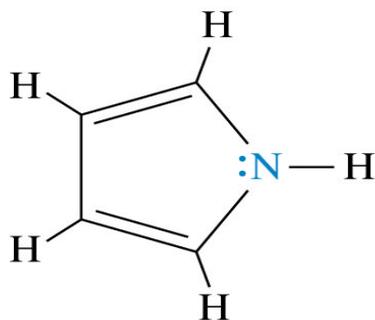
la piridina es básica, y posee un par de electrones no enlazantes disponible para abstraer un protón. La piridina protonada (ión piridinio) es también aromática.



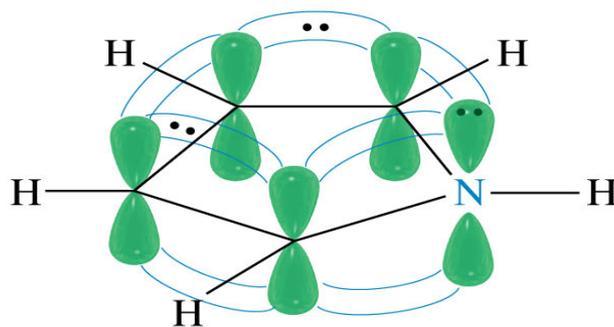
Los electrones no enlazantes se encuentran en un orbital sp^2 perpendicular al plano del anillo y ni interaccionan con los electrones del sistema aromático.

Sistema pi del pirrol.

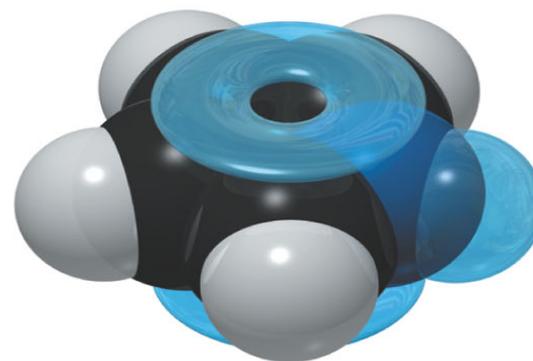
El átomo de nitrógeno del pirrol tiene hibridación sp^2 , con un par de electrones solitario en el orbital p . Este orbital p se solapa con los orbitales p de los átomos de carbono para formar OM multicéntricos que permiten una deslocalización electrónica cíclica.



pirrol



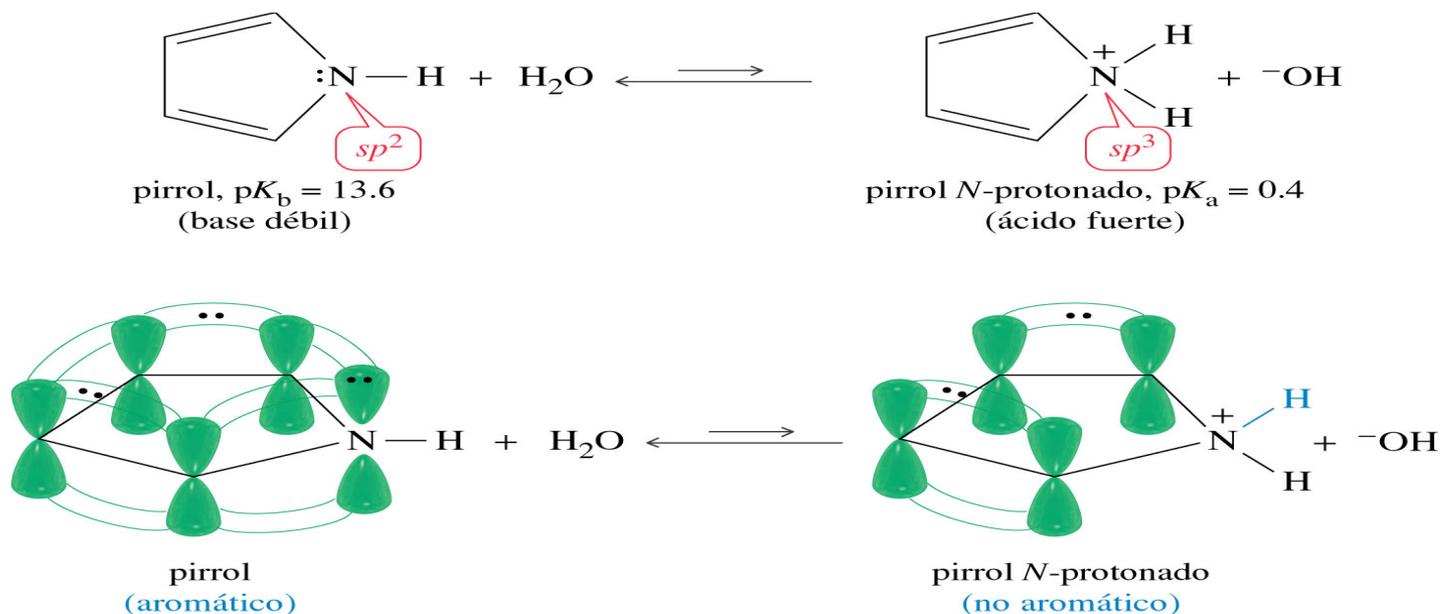
estructura orbital del pirrol
(seis electrones pi, aromático)



El pirrol es aromático porque tiene 6 electrones pi ($N = 1$).

Protonación del pirrol.

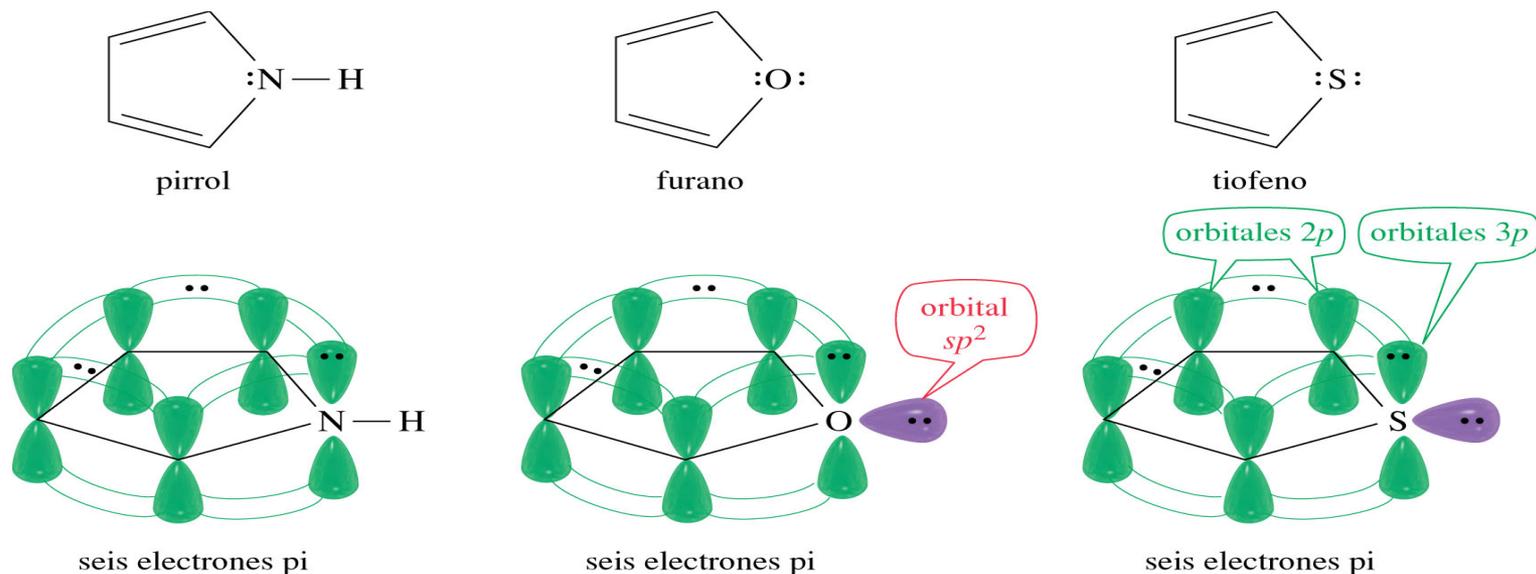
El átomo de nitrógeno del pirrol ha de convertirse en un híbrido sp^3 para abstraer un protón. Esto elimina el orbital p sin hibridar, necesario para la aromaticidad.



La protonación produce compuestos no aromáticos, por lo que la protonación no se llevará a cabo en el nitrógeno. El pirrol pueden ser protonados por ácidos fuertes sobre C2, en lugar de realizarse en el nitrógeno.

Pirrol, furano y tiofeno.

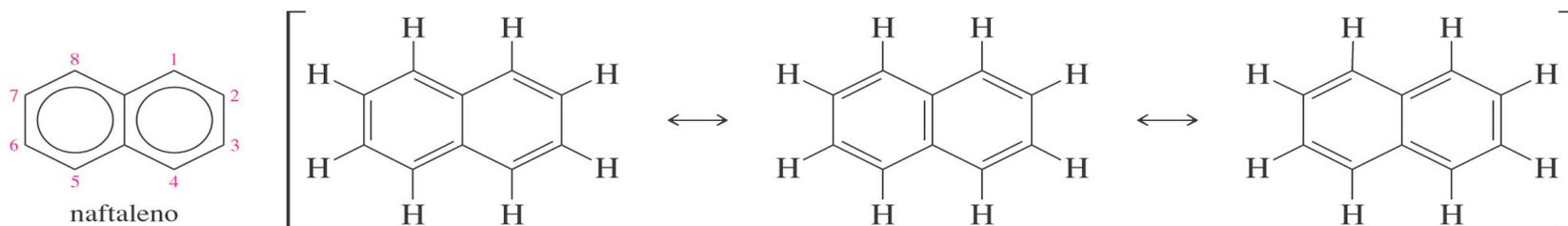
El pirrol, el furano y el tiofeno son isoelectrónicos. EN el furano y en el tiofeno, el enlace N-H del pirrol es reemplazado por un par de electrones no enlazantes que se aloja en el orbital híbrido sp^2 del oxígeno o del azufre, respectivamente.



Todas estas especies son aromáticas. El furano y el tiofeno tienen dos pares de electrones no enlazantes, pero solamente un par se encuentra en el orbital p sin hibridar y es capaz de solaparse con los átomos de carbono del anillo.

Naftaleno.

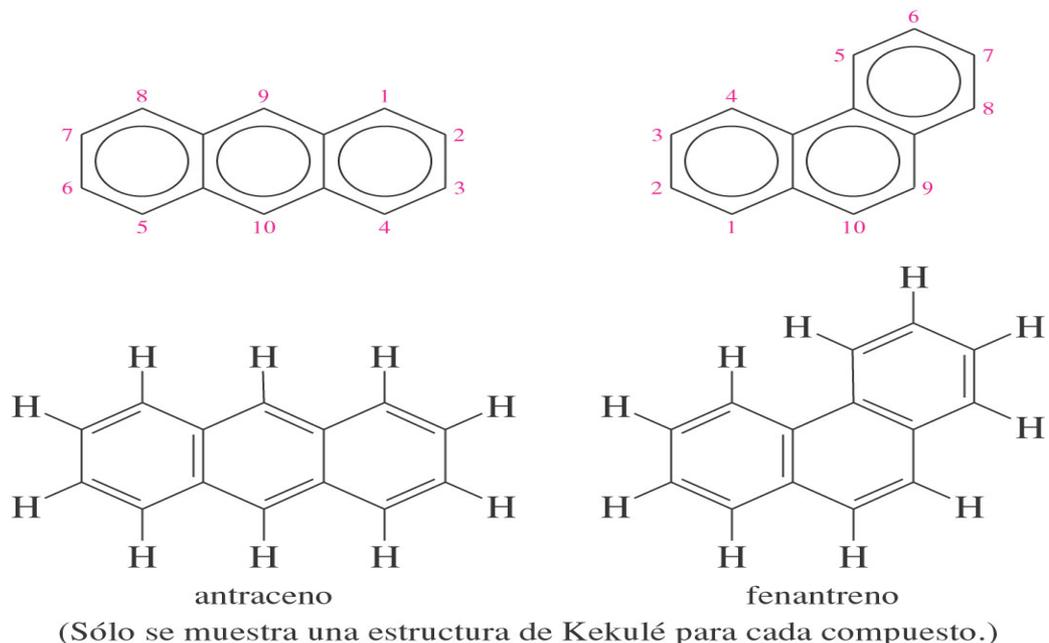
El naftaleno es el compuesto aromático fusionado más sencillo, que consta de dos anillos bencénicos fusionados



Hay un total de 10 electrones pi en el naftaleno proporcionándole una energía de resonancia de 60 kcal/mol.

Antraceno y fenantreno.

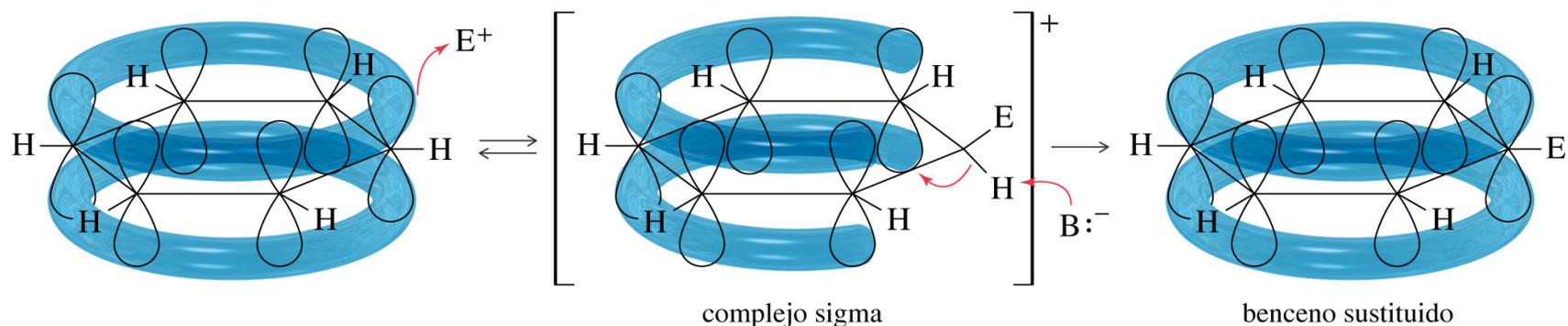
A medida que el número de anillos fusionados aumenta, la energía de resonancia por anillo decrece, por lo que los compuestos son más reactivos



El antraceno y el fenantreno pueden experimentar reacciones que son más características de unidades de polienos no aromáticos

Sustitución electrofílica aromática.

A pesar de que los electrones pi del benceno se encuentran en un sistema aromático estable, están disponibles para atacar a un electrófilo fuerte y dar lugar a un carbocatión. Este carbocatión estabilizado por resonancia se denomina complejo sigma debido a que el electrófilo se une al anillo del benceno mediante un nuevo enlace sigma.

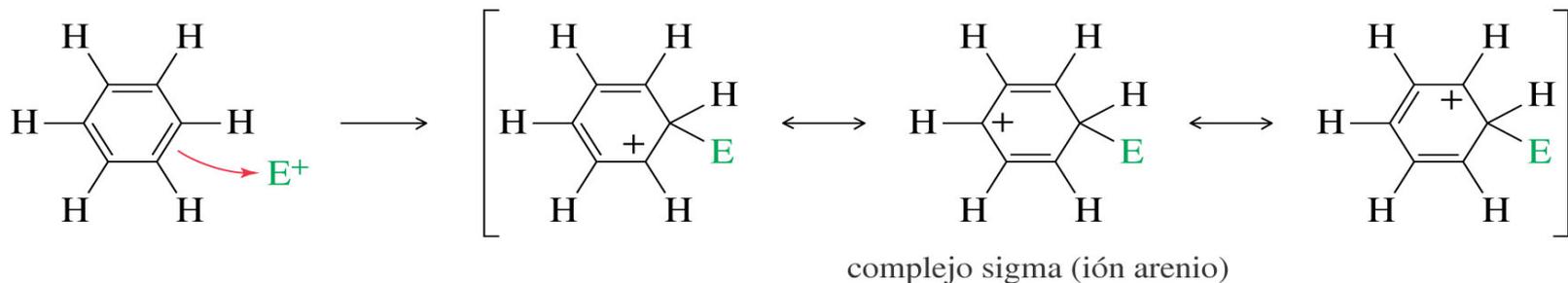


La reacción es endotérmica porque el benceno pierde aromaticidad cuando ataca a un electrófilo. La aromaticidad se vuelve a recuperar mediante la pérdida de un protón. La reacción global es la sustitución electrofílica aromática.

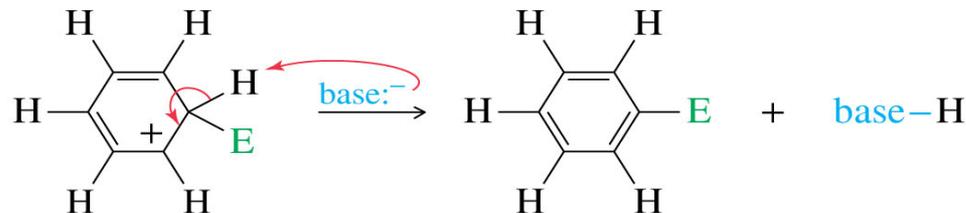
Sustitución electrofílica aromática.

La reacción global es la sustitución de un protón (H^+) del anillo aromático por un electrófilo (E^+): sustitución electrofílica aromática.

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



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



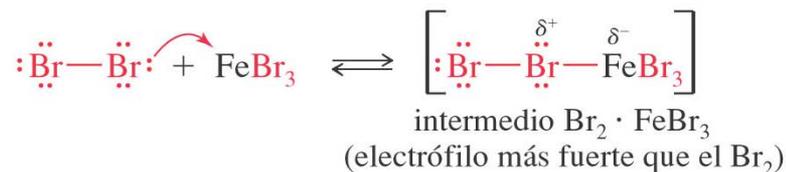
El primer paso del mecanismo es el ataque en el electrófilo para formar el complejo sigma. La formación del complejo va seguida de la pérdida de un protón para dar el producto de sustitución.

Bromación del benceno.

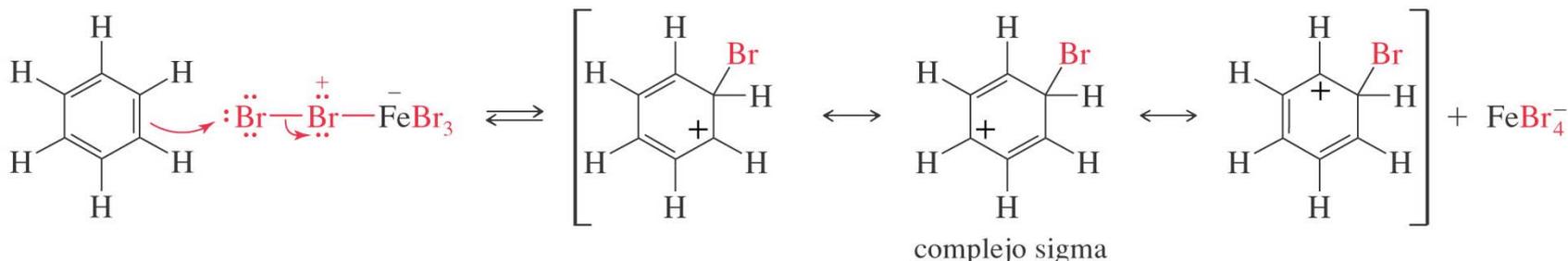
- La bromación sigue el mecanismo general de la sustitución aromática electrofílica. El bromo no es suficientemente electrofílico para reaccionar con el benceno, pero un ácido de Lewis fuerte, como el FeBr_3 ,
- El primer paso del mecanismo es la formación de un electrófilo más fuerte. El catalizador reacciona con el Br_2 para formar un electrófilo fuerte. El ataque del benceno en el electrófilo y la pérdida de protones da bromobenceno como producto mayoritario.ataliza la reacción

Bromación del benceno.

Paso 1: formación de un electrófilo más fuerte.



Paso 2: ataque electrófilico y formación del complejo sigma.



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

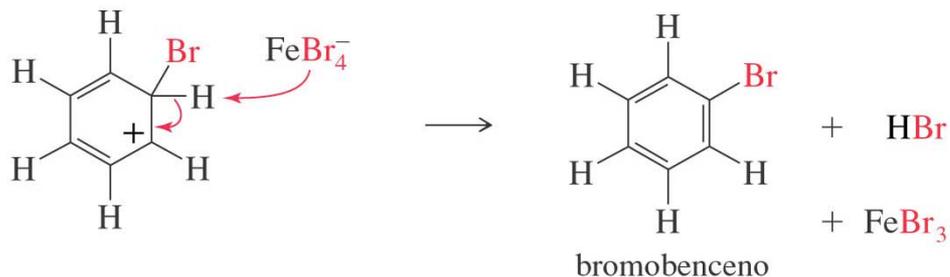
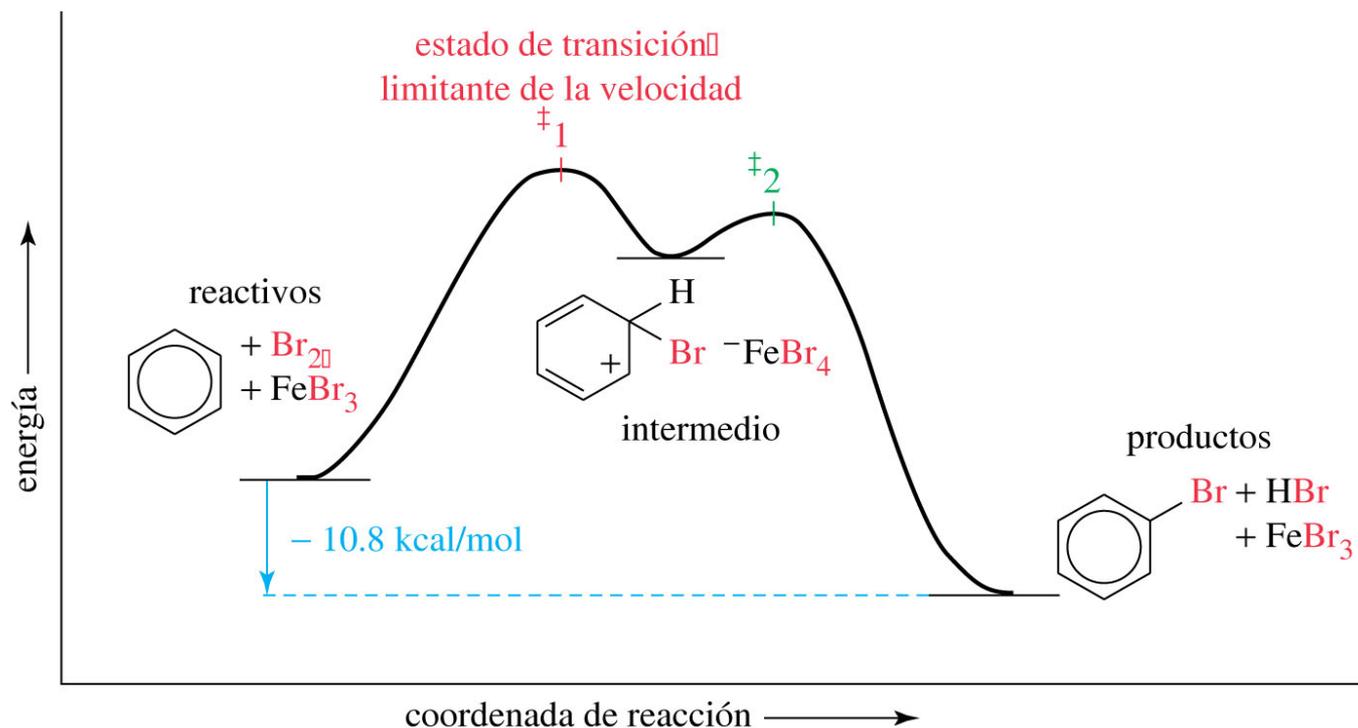


Diagrama de energía de la bromación del benceno

El diagrama de energía de la bromación del benceno muestra que el primer paso es endotérmico y el segundo paso es fuertemente exotérmico.

La reacción global es exotérmica, pero el ataque del electrófilo es el paso limitante de la velocidad porque el anillo pierde su aromaticidad.

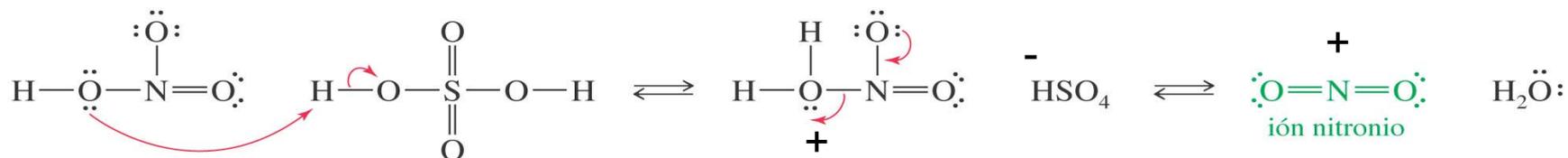


Nitración del benceno.

El mecanismo es similar a las deshidrataciones catalizadas por ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico protona el grupo hidroxilo del ácido nítrico, haciendo que se desprenda una molécula de agua y formando un ión nitronio.

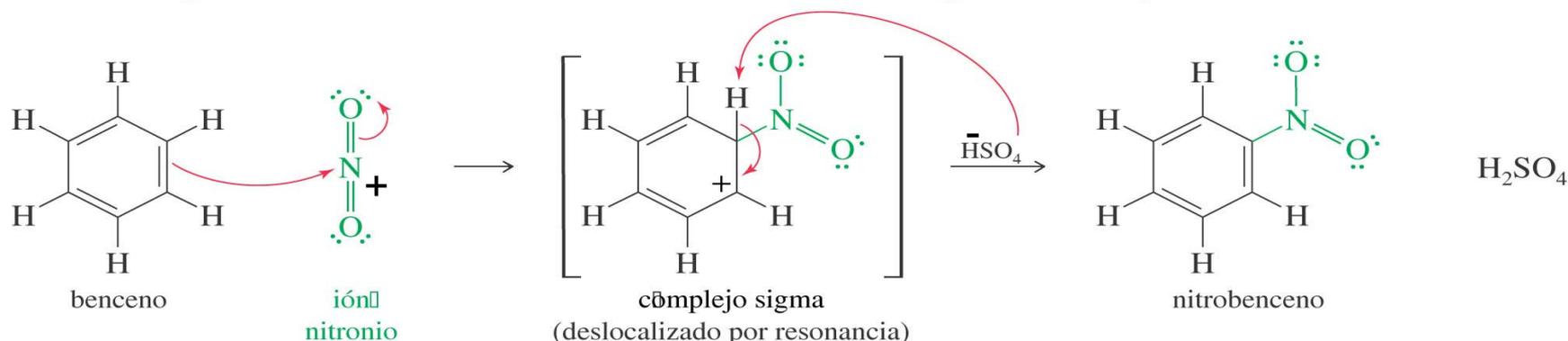
El ácido nítrico no es el electrófilo, es un ión nitronio formado por la protonación y la deshidratación de HNO_3 por H_2SO_4 . La especie atacada por el benceno es el ión nitronio. La pérdida de un protón por parte del complejo sigma produce nitrobenceno.

Formación del ión nitronio.



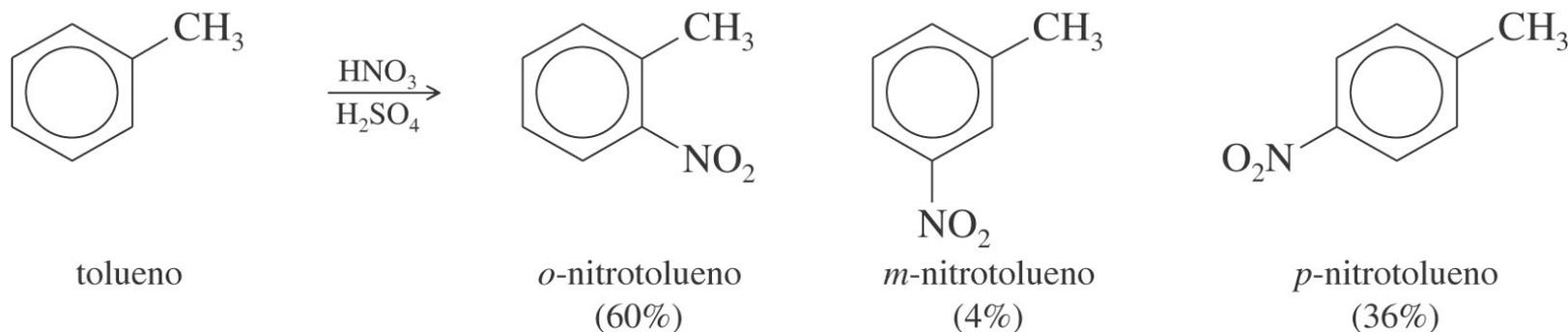
Paso 1: ataque electrofílico.

Paso 2: pérdida de un protón.



Nitración del tolueno.

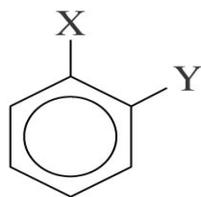
El tolueno reacciona unas 25 veces más deprisa que el benceno en las mismas condiciones. Se dice que el tolueno está activado para la sustitución electrofílica aromática y que el grupo metilo es un grupo activante.



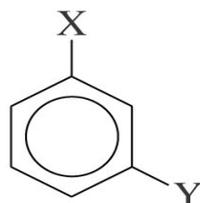
La nitración del tolueno da tres productos: *o*-nitrotolueno (60 por ciento), *m*-nitrotolueno (4 por ciento) y *p*-nitrotolueno (36 por ciento).

Derivados del benceno *orto*, *para* y *meta*.

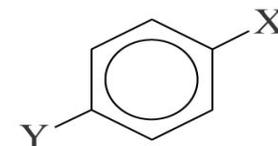
Los bencenos disustituídos se nombran utilizando los prefijos *orto*-, *meta*- y *para*-, con el fin de especificar el tipo de sustitución. Los términos abreviados son *o*-, *m*- y *p*-.



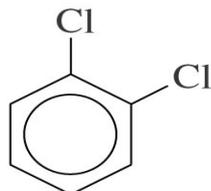
1,2 u *orto*



1,3 o *meta*



1,4 o *para*

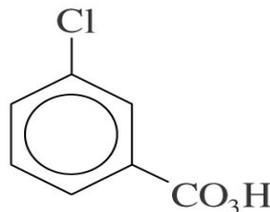


nombre común:

nomenclatura IUPAC:

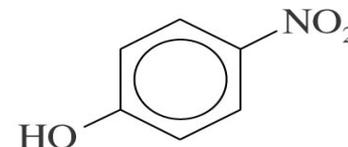
o-diclorobenceno

1,2-diclorobenceno



ácido *m*-cloroperoxisbenzoico

ácido 3-cloroperoxisbenzoico



p-nitrofenol

4-nitrofenol

También se pueden utilizar números para identificar la relación entre los grupos; *orto*- es 1,2-disustituído, *meta*- es 1,3 y *para*- es 1,4.