

TEMA 10: compuestos aromaticos.

Estructura dl benceno.

El benceno es **poco reactivo**. A diferencia d los alquenos q dan reacciones d adicion, el benceno las da d **sustitucion**.

Es una molecula **muy estable**, + q un sistema d dobles enlaces conjugados, ya q cada orbital **p** esta **solapado** con sus 2 orbitales p vecinos. D esta forma los **e-** se encuentran **deslocalizados** en una **nube** x encima dl anillo y en otra x debajo, dando lugar a una energia d estabilizacion llamada **resonancia dl benceno**, tb llamada **aromaticidad**.

Esta demostrada la **igualdad d longitud** en todos los enlaces **C-C**. La estructura se puede explicar x la identica contribucion d 2 estructuras d resonancia.

Reacciones d sustitucion nucleofilica aromatica.

En vez d las reacciones d adicion al doble enlace (q se producen en alquenos), las reacciones + generales q da el benceno son las d **sustitucion electrofilica**, la cual posee un mecanismo en 2 pasos (**adicion-eliminacion**): en el 1^o se produce un **ataque electrofilico** (paso **lento** ya q se tiene q romper la aromaticidad) y en el 2^o la **perdida dl H+** (paso **rapido** en el q se recupera la aromaticidad). Los productos finales son + estables q los iniciales, x lo q es **exotermica**, y globalmente esta favorecida.

-Halogenacion: los X necesitan un **catalizador (FeX₃ o AlX₃)** ya q estos no son lo suficientemente electrofilos x si solos. Los cata son **atractores d e-**, y reaccionen con el X xa dar un compuesto con una **separacion** d cargas (Br con una carga +). Asi el enlace Br-Br se **polariza** y un Br se hace + **e-filo**.

La reaccion con F es explosiva. Con Cl necesita catas como FeCl₃ o AlCl₃. La iodacion se puede dar a[±]adiendo una sal d plata q activa al I₂ y retira I⁻.

-Nitracion y sulfonacion: benceno reacciona con **e-filos** como **ion nitronio (NO₂⁺)** y **el SO₃** (procedente dl H₂SO₄ fumante, y e-filico x la atraccion q ejercen los 3 O).

-Friedel-Crafts: se compone d un **alquilacion** (con X- 1^os se produce como en la halogenacion y en X- 2^os y 3^os se forma un Ccation) q tiene problemas d polialquilacion y d transposicion. La otra reccion es una **acilacion**, en la q se forma un intermedio resultado d la reaccion dl X- dl acilo con el cata AlCl₃.

En la acilacion no se favorece la entrada dun nuevo sustituyente y no hay polialquilacion. Tpoco hay transposicion d Ccationes. Mediante la alquilacion se pueden obtener **alquilbencenos** indirectamente, mediante la reduccion d un grupo carbonilo a un CH₃.

Activacion y desactivacion dl anillo bencenico.

Los sustituyentes pueden **favorecer** la entrada al anillo d otro sustituyente (lo **activa**) o **desfavorecerla** (lo **desactiva**) mediante **efecto inductivo** o **resonante**.

Las **aminas**, **alcoholes** y **eteres** activan x efecto **resonante**, q prevalece sobre la desactivacion x efecto inductivo d estos compuestos. Son **activantes** dl anillo.

Los **halogenos (X)** son **desactivantes** x efecto **inductivo**.

Los **-COOH**, **-COH**, **NO₂** y **sulfónico** son **desactivantes** dl anillo x **resonancia**.

Efecto orientador dlos sustituyentes.