

Sustitución Electrófila Aromática

Tema 6

Cristina Díaz Oliva

Dpto Química Física Aplicada. Módulo 14-400b

cristina.oliva@uam.es

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Universidad Autónoma

de Madrid



CIENCIAS

Sustitución Electrófila Aromática

- Mecanismo general.
- Halogenación: Bromación y Cloración.
- Nitración.
- Sulfonación.
- Formación de enlaces C–C
 - Alquilación de Friedel–Crafts.
 - Transposición de carbocationes.
 - Acilación de Friedel–Crafts.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

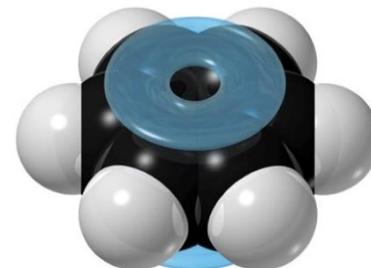
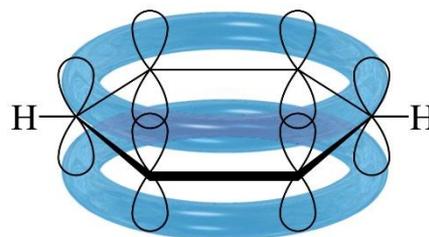
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

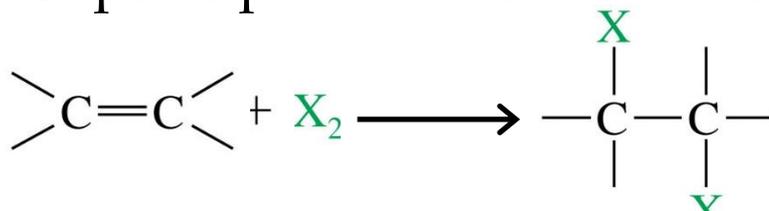
Sustitución Electrónica Aromática

□ *BENCENO*

- Igual que los alquenos, es rico en electrones.
- Actúa como nucleófilo.



- NO experimenta reacciones de adición electrónica. Esto supone pérdida de aromaticidad.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

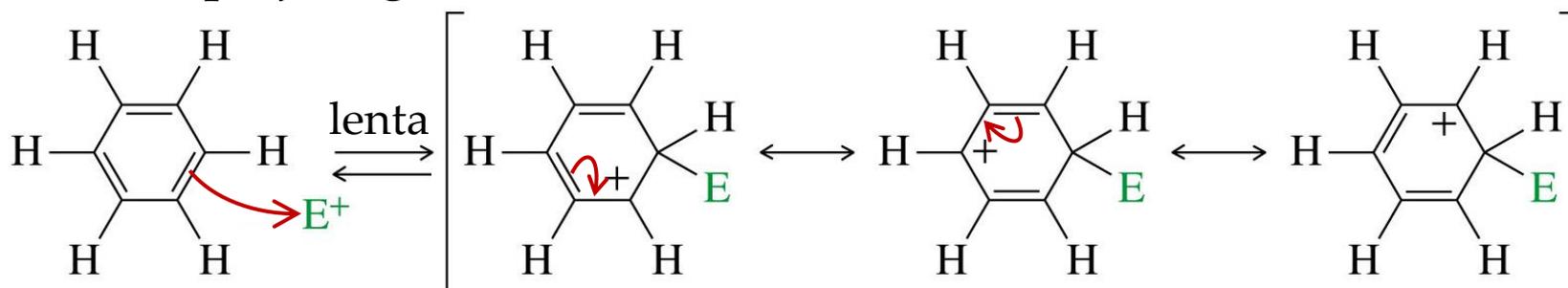
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

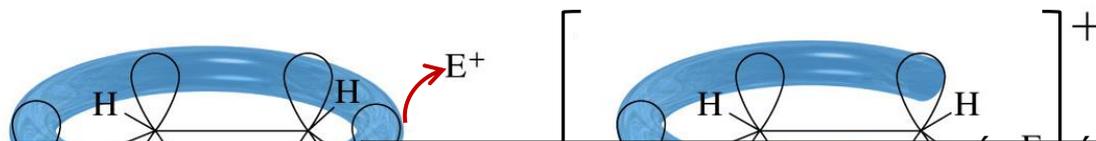
Sustitución Electrónica Aromática

□ Mecanismo general de la SEAr

- Paso 1: Ataque sobre el electrófilo y formación del complejo sigma.



Complejo sigma (ion arenio o intermedio de Wheland)



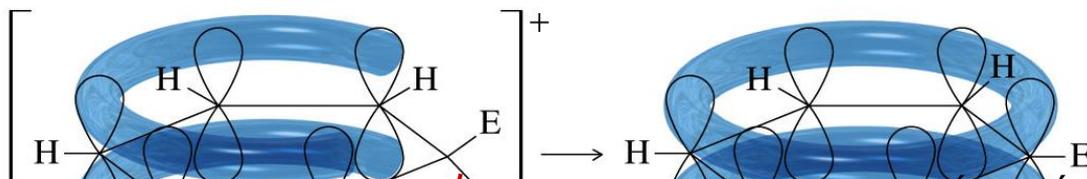
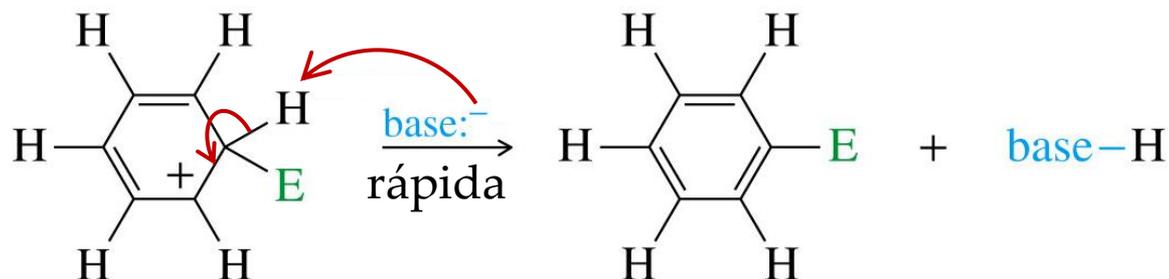
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

□ Mecanismo general de la SEAr

- Paso 2: Pérdida de un protón para dar el producto de sustitución.



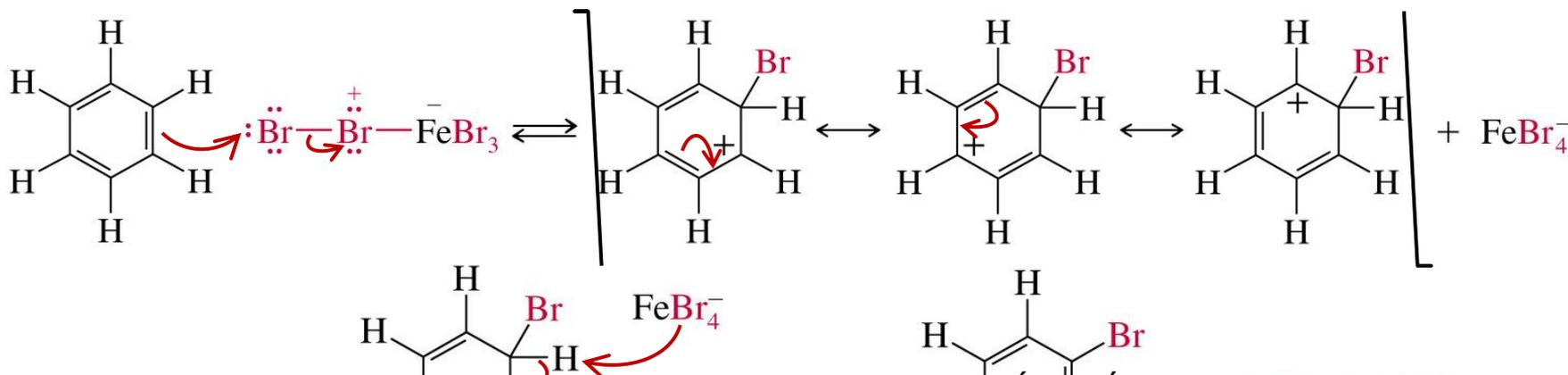
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrófila Aromática

Halogenación del benceno: Bromación y Cloración

- Es necesaria la activación del halógeno por un catalizador.



Cartagena99

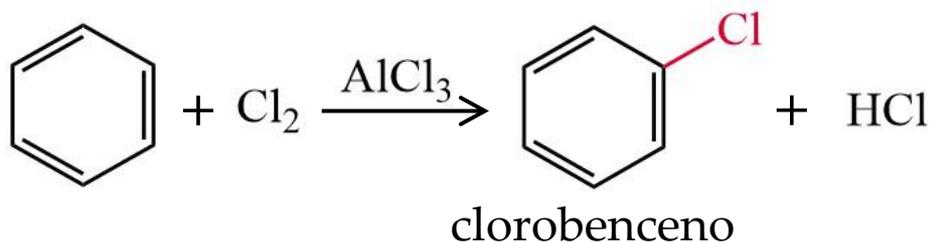
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sustitución Electrófila Aromática

□ Halogenación del benceno: Bromación y Cloración

- Es necesaria la activación del halógeno por un catalizador.



- La yodación requiere un agente oxidante ácido que oxida al I_2 a ion iodonio.

Cartagena99

1
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

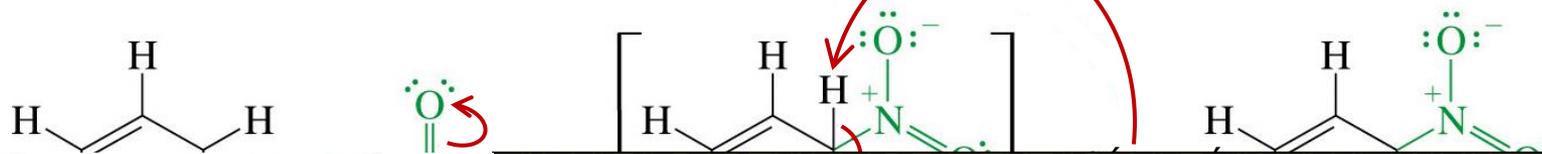
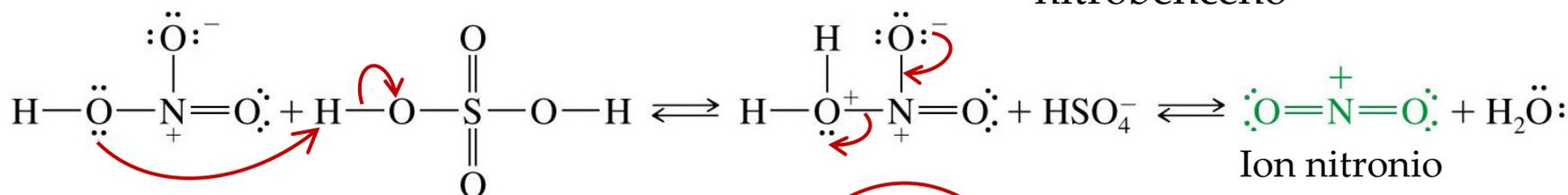
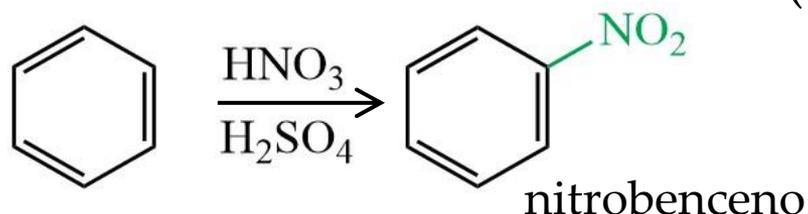
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

Sustitución Electrónica Aromática

□ *Nitración*

- Con mezcla sulfonítrica: fuente de cationes nitronio (NO_2^+).



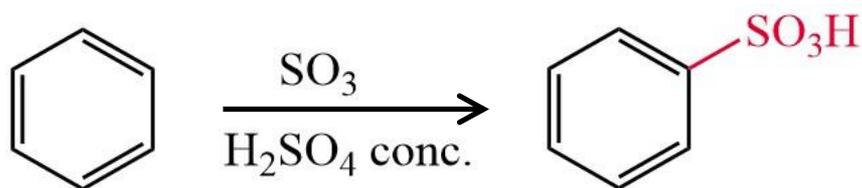
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrófila Aromática

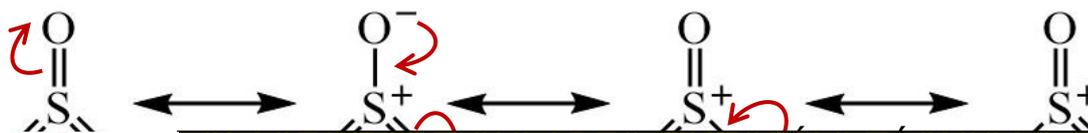
□ *Sulfonación*

- Con H_2SO_4 fumante ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado).



Ácido bencenosulfónico

- El electrófilo es el SO_3

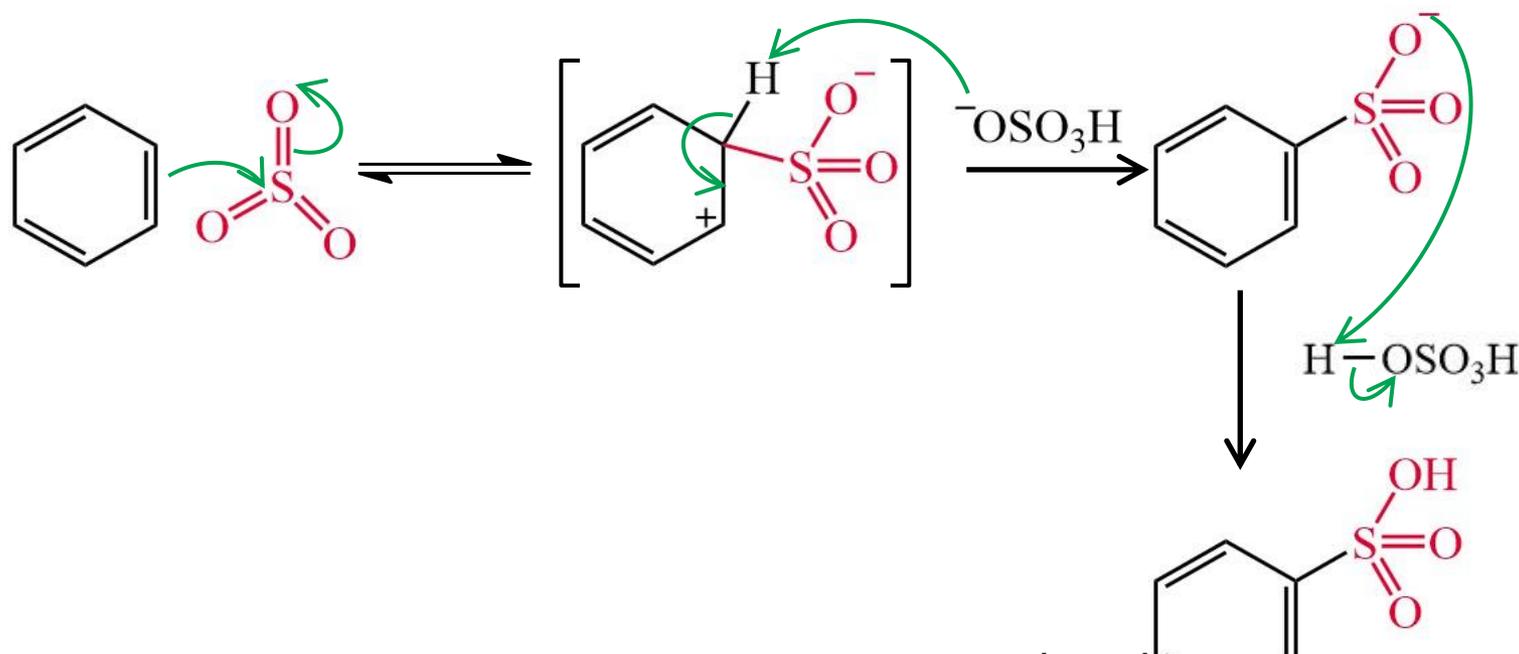


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

□ *Sulfonación*



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

FORMACIÓN DE ENLACES C-C

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

□ *ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS*

- Formación de alquilbencenos.
- Los electrófilos son carbocationes.
- Los carbocationes son generados básicamente de tres formas:
 - *Ionización de un haluro de alquilo.*
 - *Protonación de alquenos.*
 - *Protonación–deshidratación de alcoholes.*

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

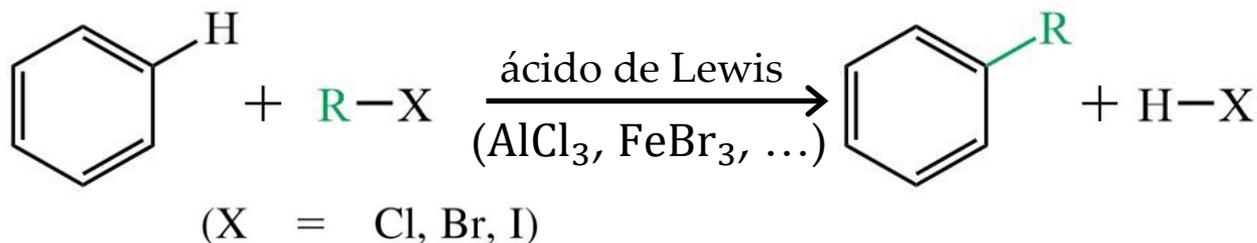
Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

12

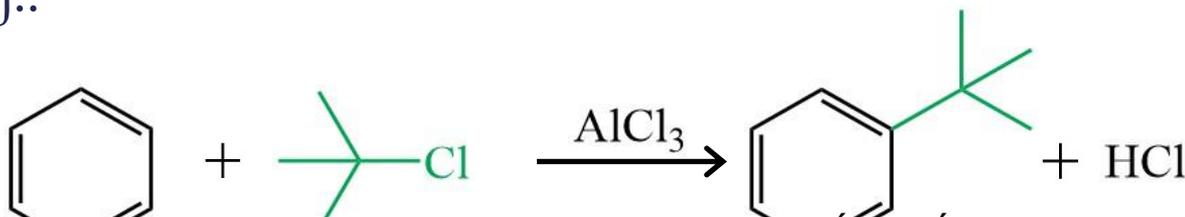
Sustitución Electrónica Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Ionización de un haluro de alquilo



Ej.:



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

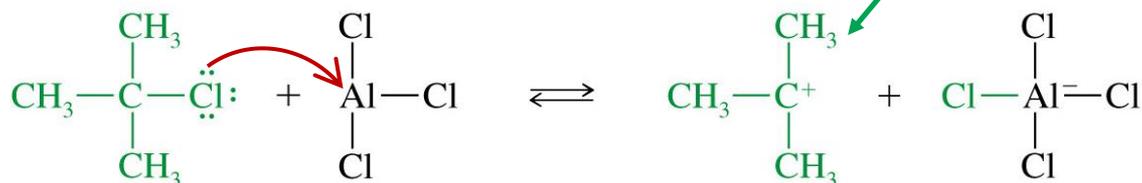
Sustitución Electrónica Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Ionización de un haluro de alquilo

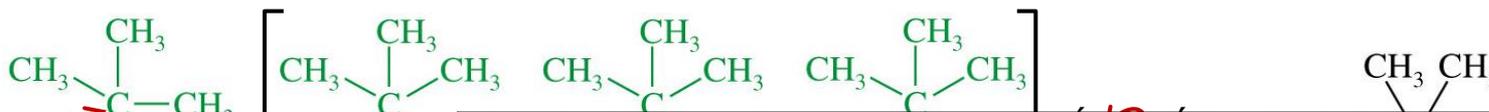
Mecanismo

Paso 1: Formación del carbocatión.



Paso 2: Ataque electrofílico.

Paso 3: Pérdida de un protón.



Cartagena99

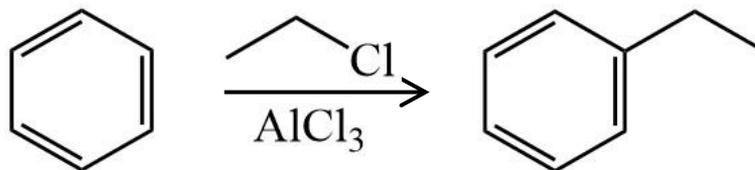
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

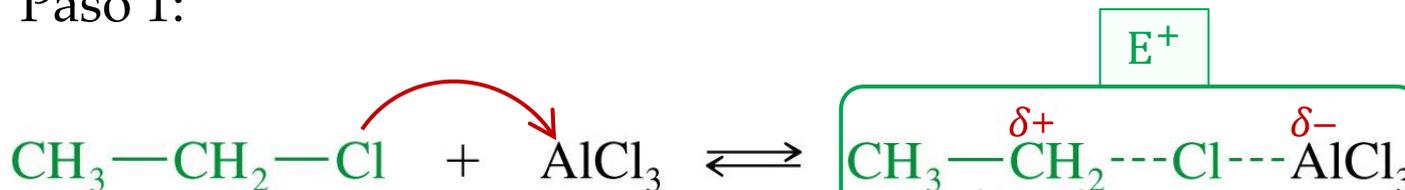
Sustitución Electrónica Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

- *Ionización de un haluro de alquilo*
- Con haluros de alquilo primarios: El electrófilo es el complejo catalizador-haluro.



- Paso 1:



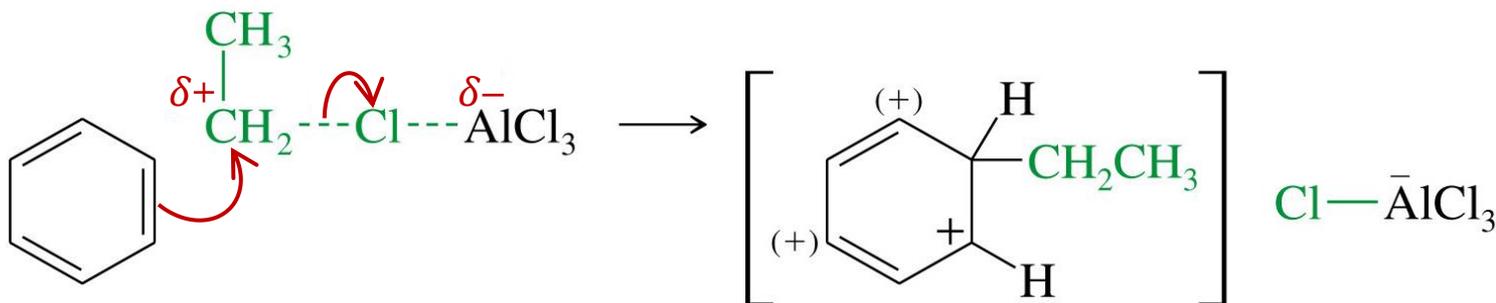
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrófila Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

- *Ionización de un haluro de alquilo*
- Con haluros de alquilo primarios:
- Paso 2:



- Paso 3:



Cartagena99

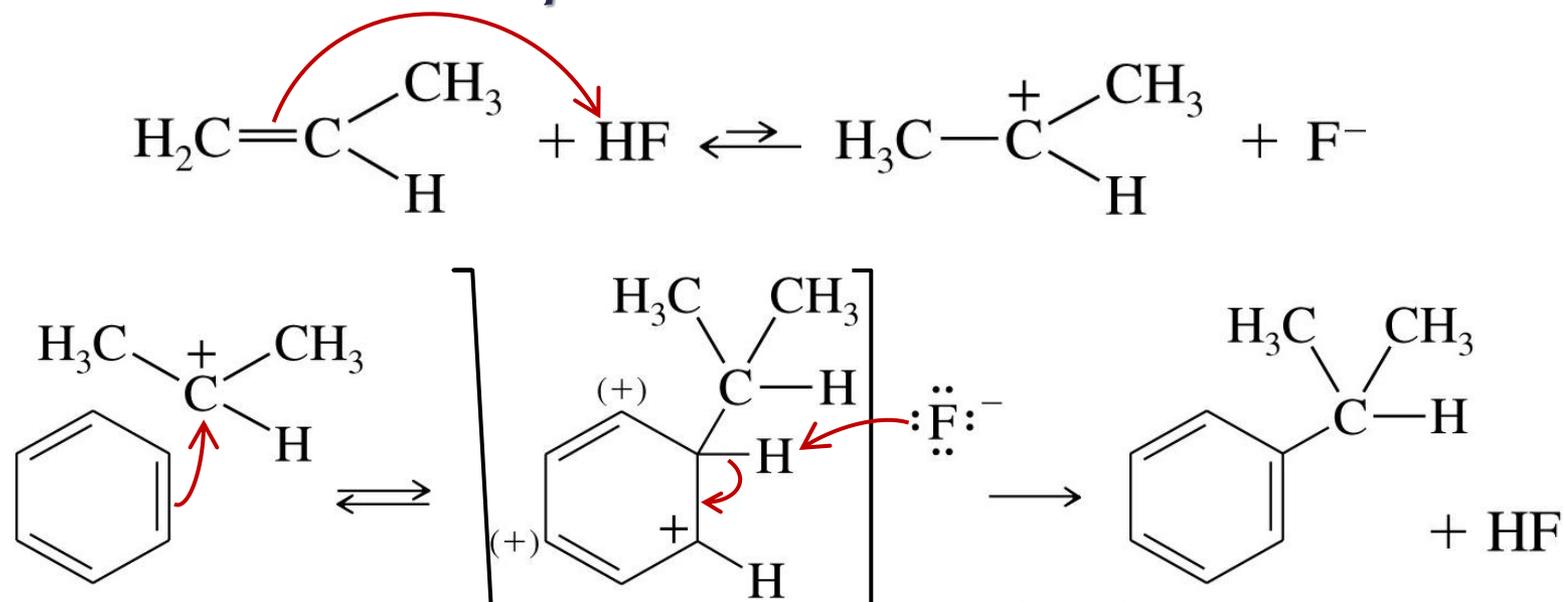
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Protonación de alquenos



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

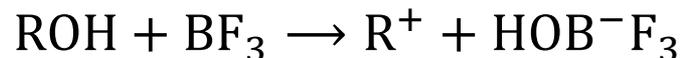
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

□ ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

■ *Protonación–deshidratación de alcoholes*

- Los alcoholes generan carbocationes cuando se les trata con ácidos de Lewis (como BF_3) o ácidos próticos.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

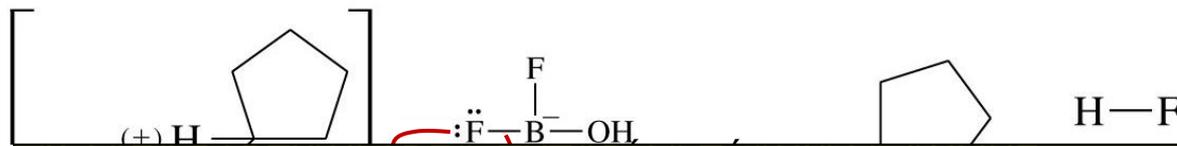
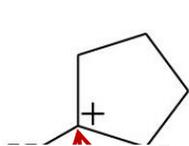
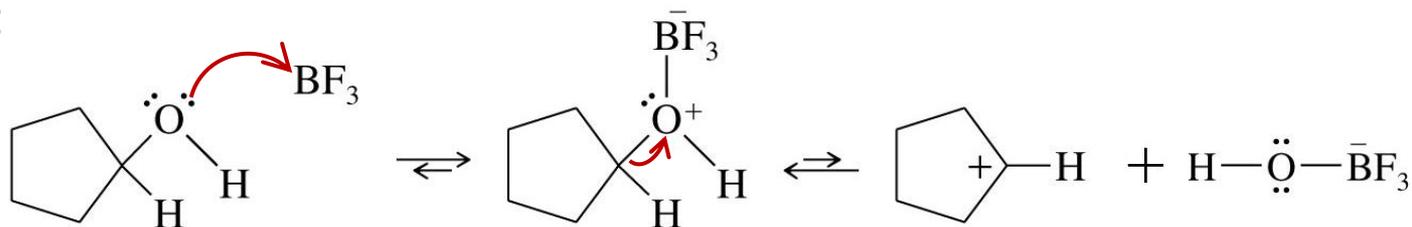
Sustitución Electrófila Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Protonación-deshidratación de alcoholes

- Los alcoholes generan carbocationes cuando se les trata con ácidos de Lewis (como BF_3) o ácidos próticos.

Ej.:



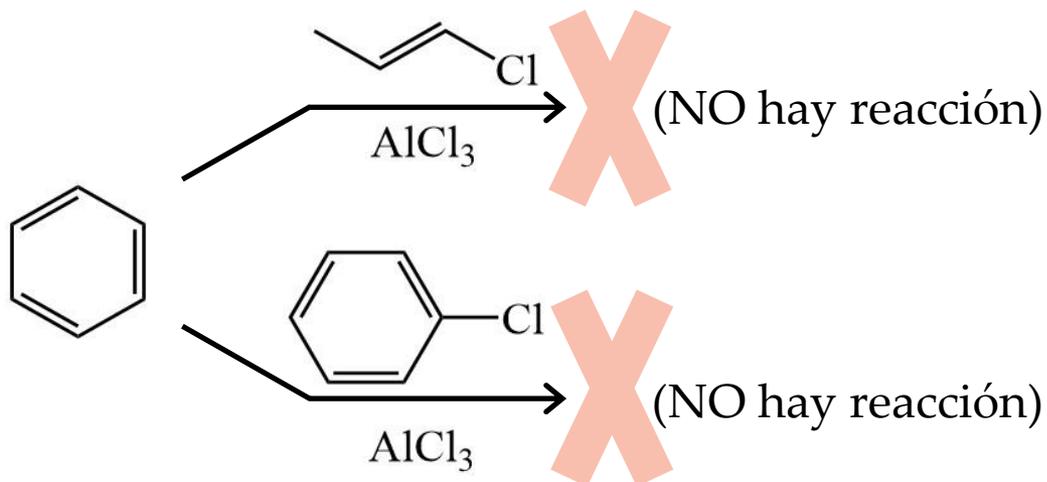
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrófila Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS. Limitaciones

- No se da con haluros de vinilo o de arilo.



- Polialquilaciones:

Cartagena99

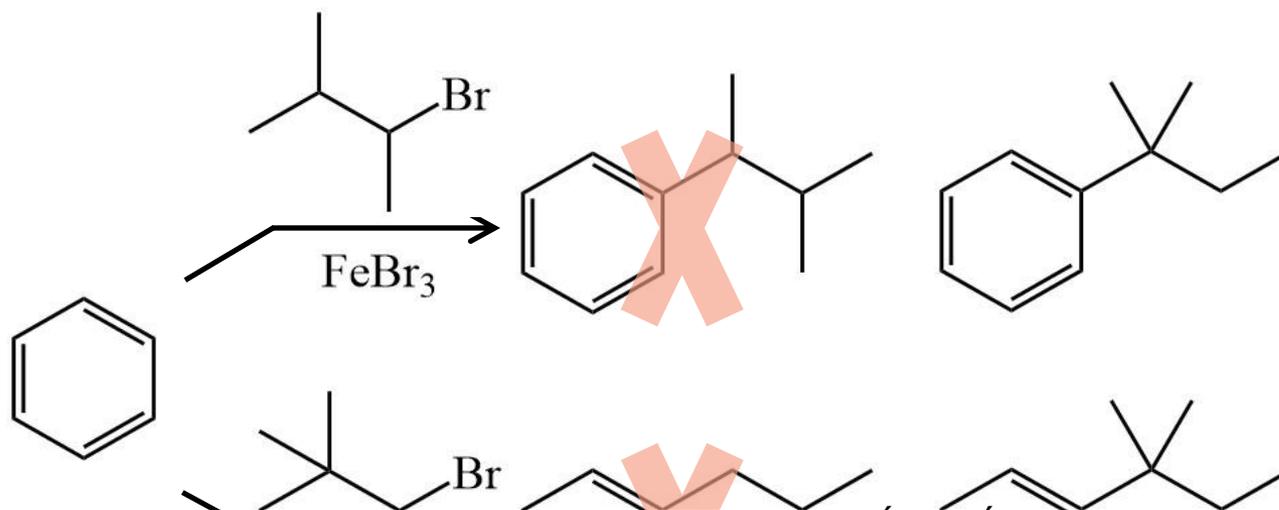
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS. Limitaciones

- Los carbocationes pueden sufrir transposiciones (reordenamientos).



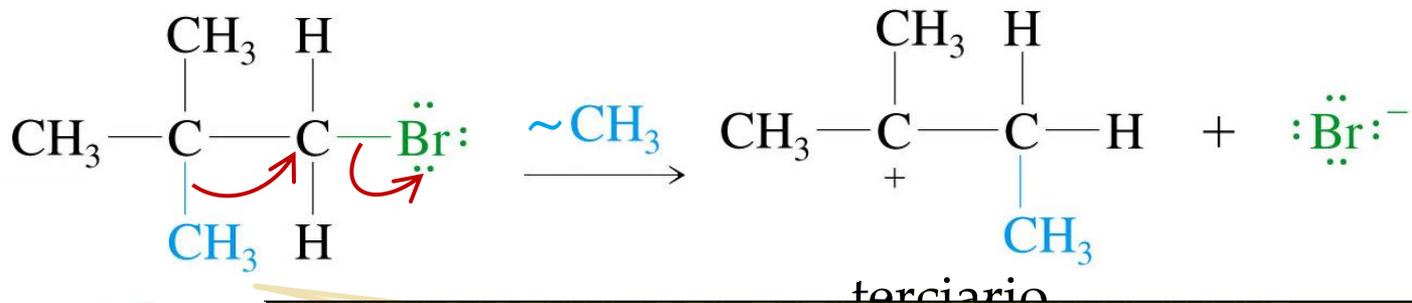
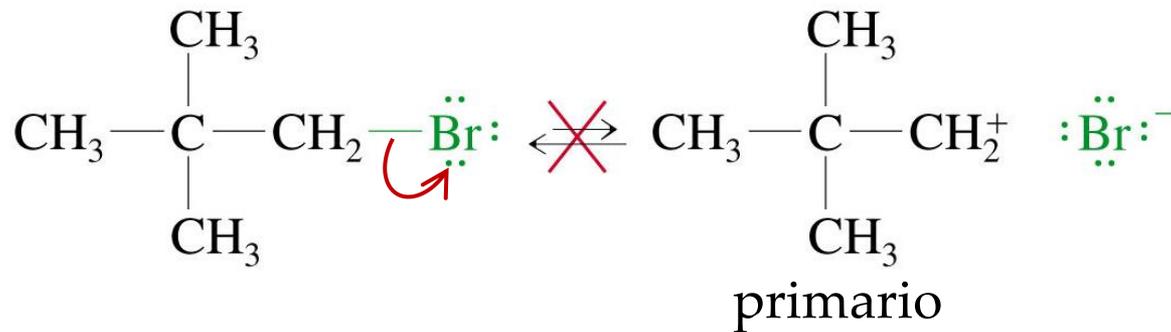
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Carbocationes

▣ *Transposiciones de Metilo*



Cartagena99

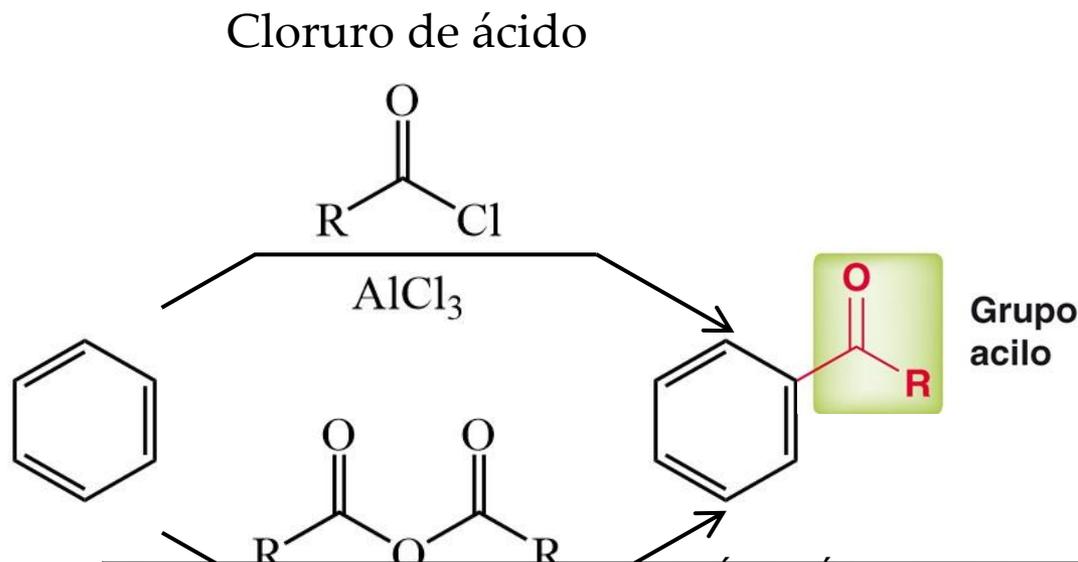
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

- Evita los problemas de la alquilación.



Cartagena99

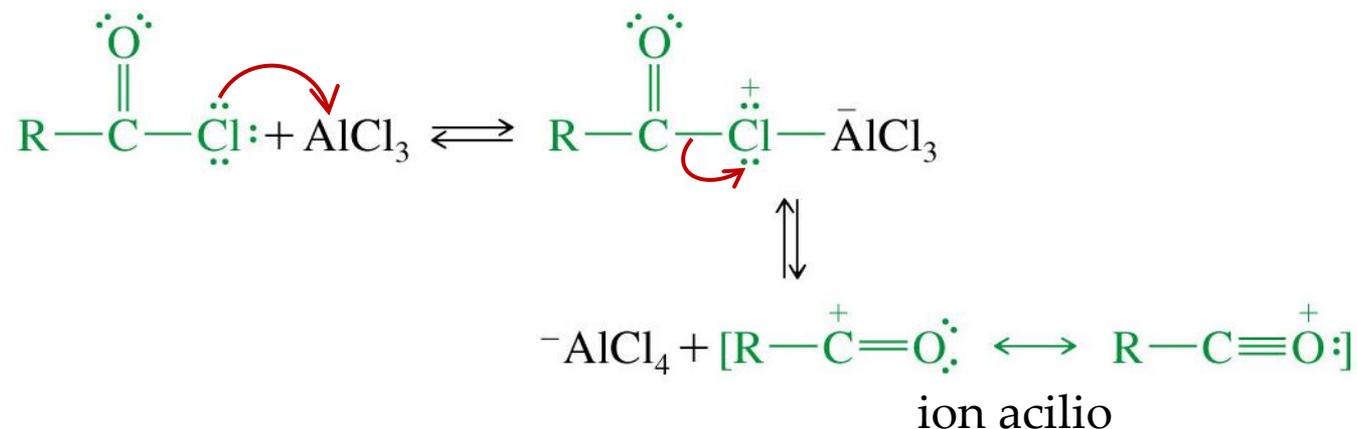
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Mecanismo



- Ion acilio:
 - Estabilizado por resonancia.

Cartagena99

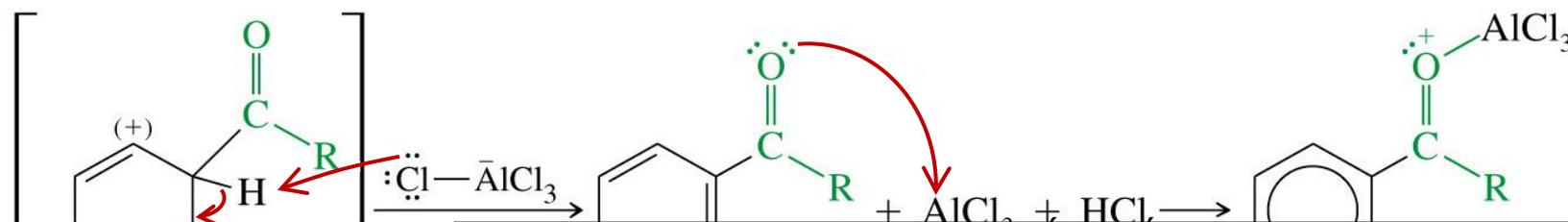
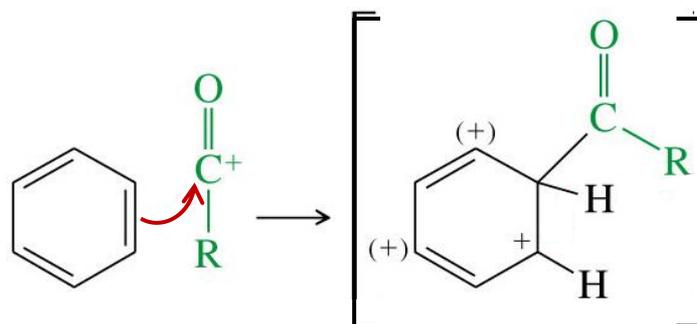
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrófila Aromática

ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Mecanismo



Cartagena99

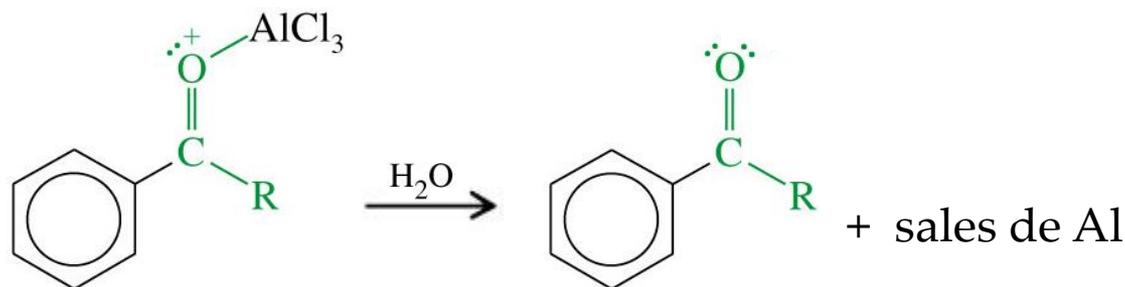
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

Mecanismo



Reacción global:



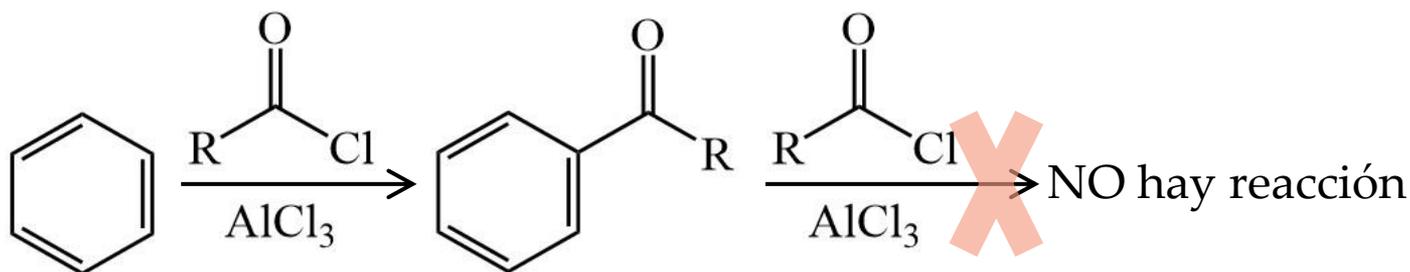
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

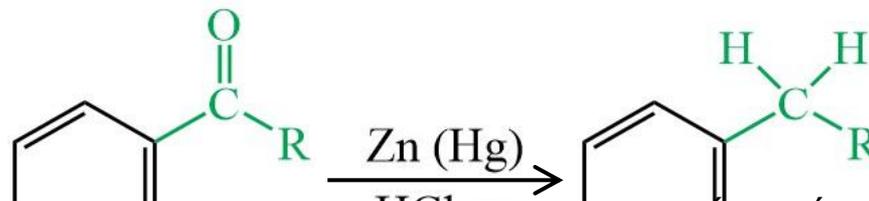
Sustitución Electrónica Aromática

ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

- No se producen poliacilaciones.



- Los acilbencenos se pueden reducir para dar alquilbencenos.



Cartagena99

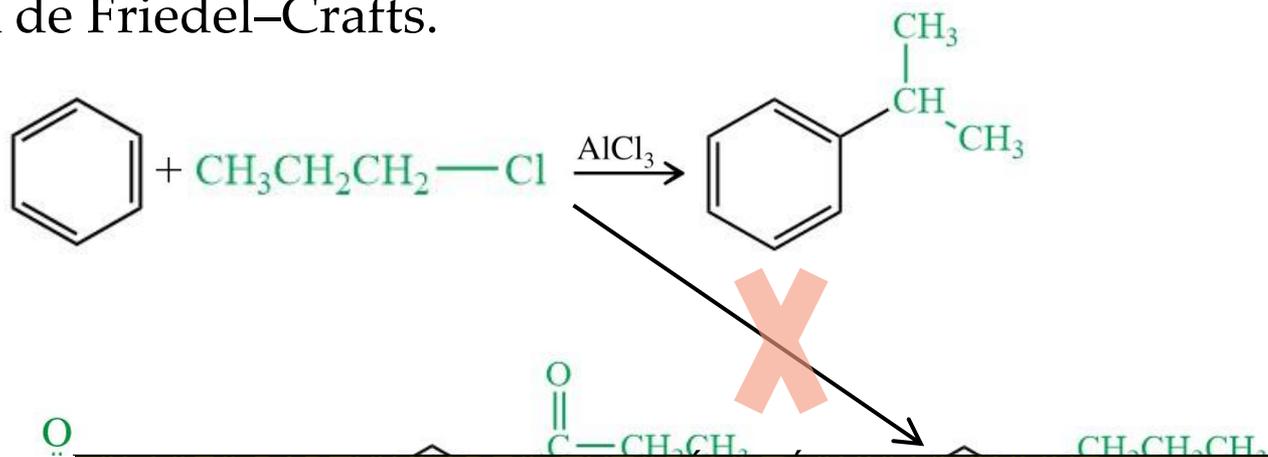
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sustitución Electrónica Aromática

ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

- La secuencia acilación-reducción es una alternativa a la alquilación.
- Permite obtener alquilbencenos que no se pueden obtener por alquilación de Friedel-Crafts.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

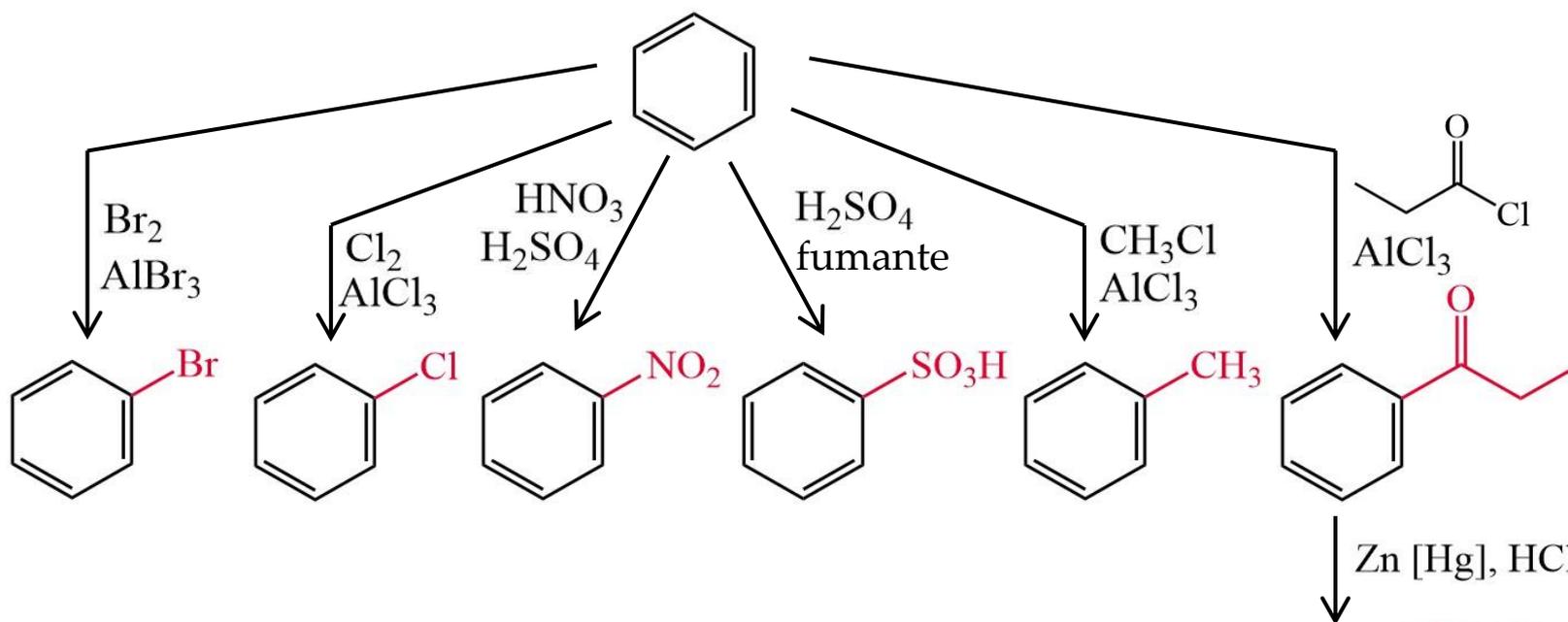
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

29

Sustitución Electrófila Aromática

RESUMEN



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

30

SEAr BIOLÓGICAS

Cartagena99

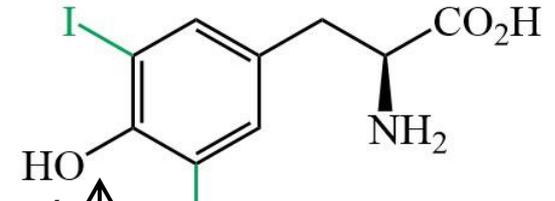
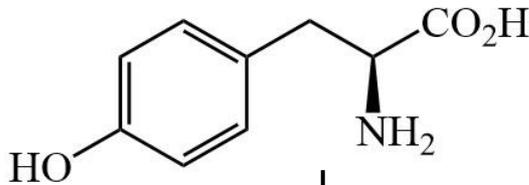
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Biosíntesis de Tiroxina

- Tiroxina: hormona tiroidea que regula el crecimiento y el metabolismo de carbohidratos y grasas.
- Las hormonas tiroideas son las únicas sustancias del organismo que contienen yodo.
- Su síntesis implica la incorporación de yodo a residuos de tirosina (un aminoácido) de la tiroglobulina (glucoproteína).
- El I^- que ingerimos se transforma en I^+ por acción de una peroxidasa.



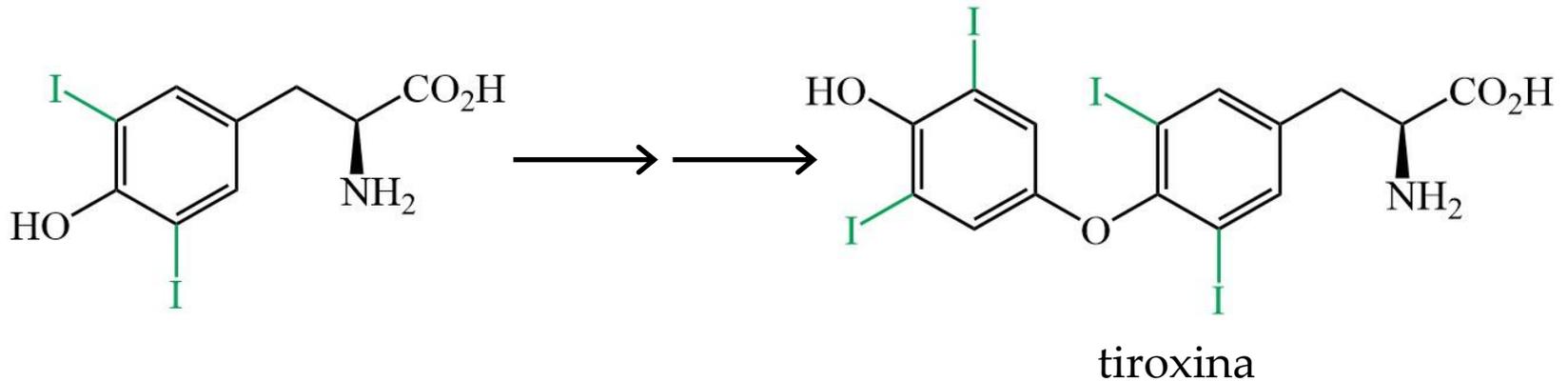
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Biosíntesis de Tiroxina

- Dos unidades de DIT se acoplan oxidativamente, con pérdida de la cadena lateral de alanina de una de las unidades, para dar tiroxina.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

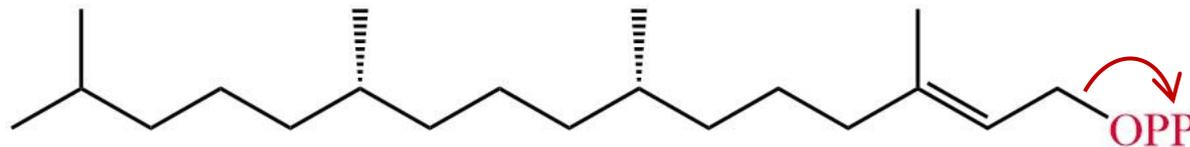
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

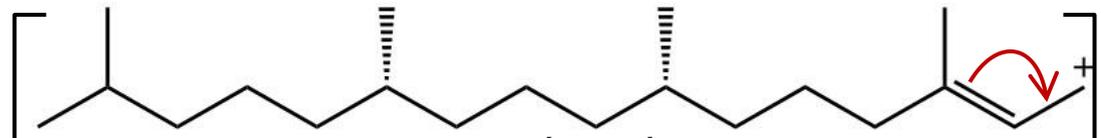
33

Biosíntesis de vitamina K1

- La vit K₁ (filoquinona) proviene de vegetales de hoja oscura.
- Participa en los procesos de coagulación de la sangre.
- Se forma a partir del ácido 1,4-dihidroxi-naftoico con fitil difosfato, mediante una Friedel-Crafts.
- En primer lugar, el fitil fosfato se disocia para dar un carbocatión alílico (estabilizado por resonancia).



fityl difosfato

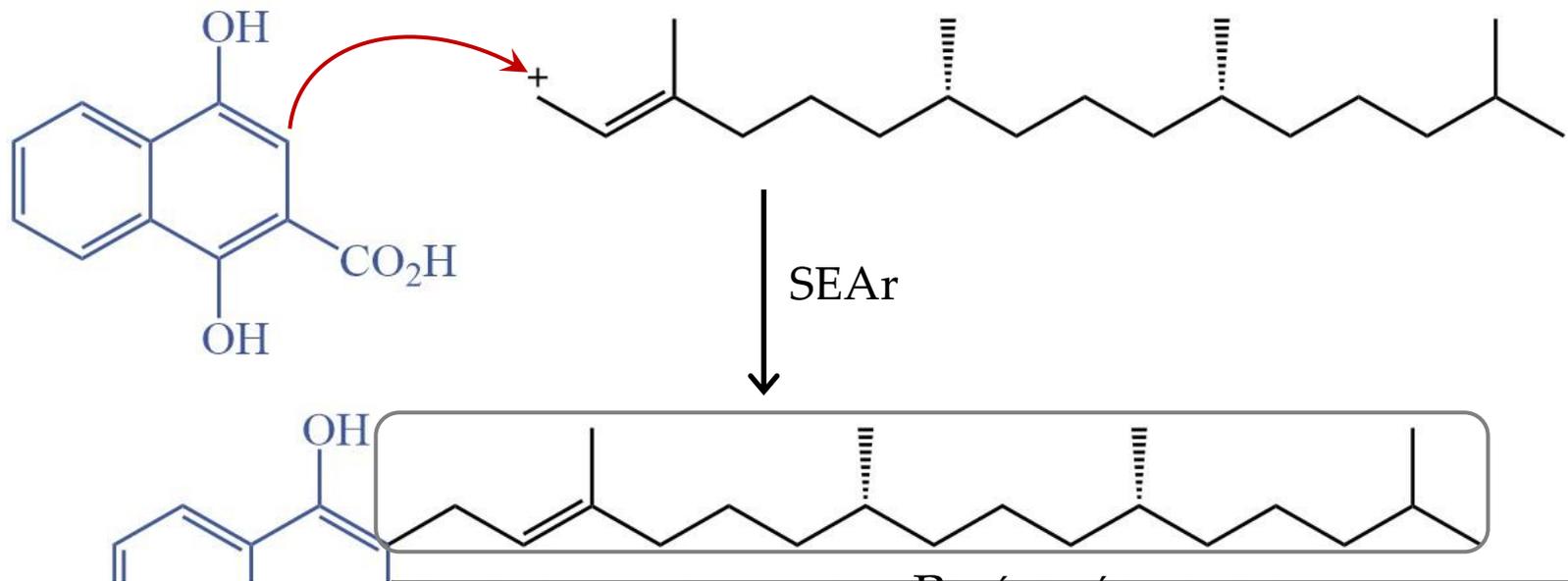


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Biosíntesis de vitamina K1

- El siguiente paso es la SEAr entre el ácido 1,4-dihidroxi-naftoico y el electrófilo.



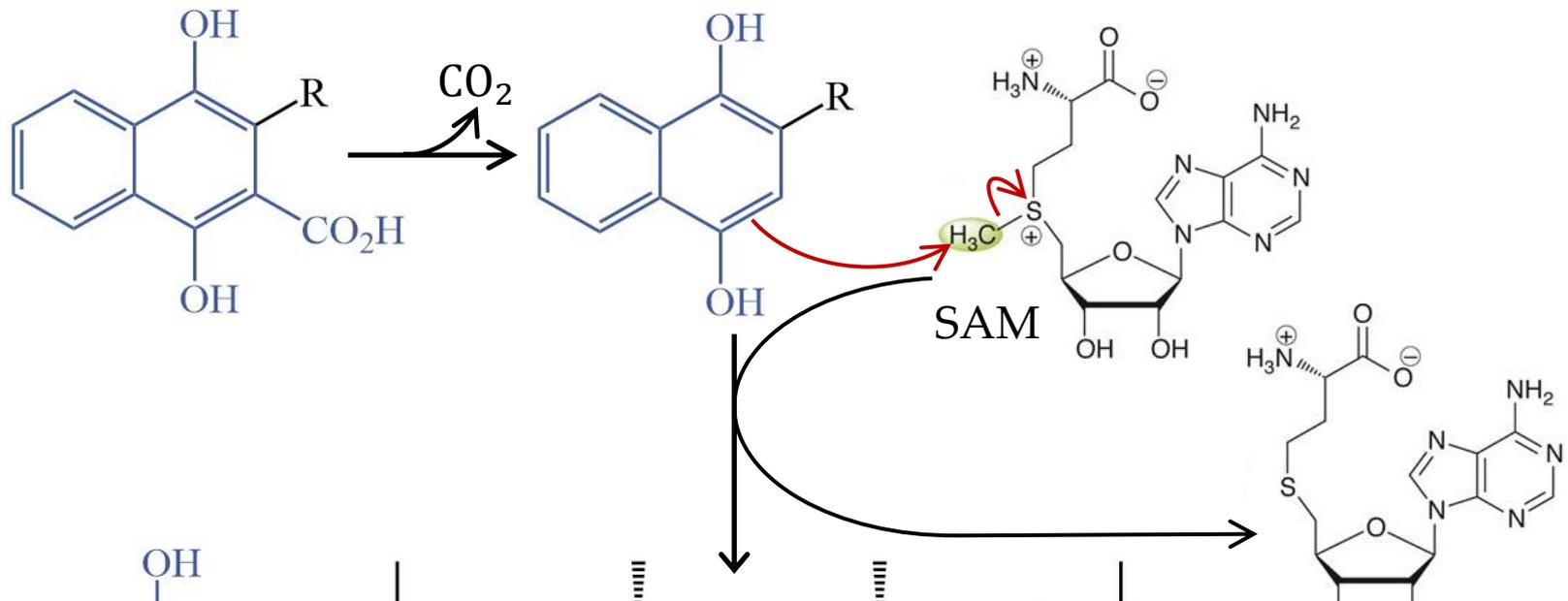
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Biosíntesis de vitamina K1

- A continuación se produce una descarboxilación (pérdida de CO_2), y una metilación con la S-adenosilmetionina (SAM).



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

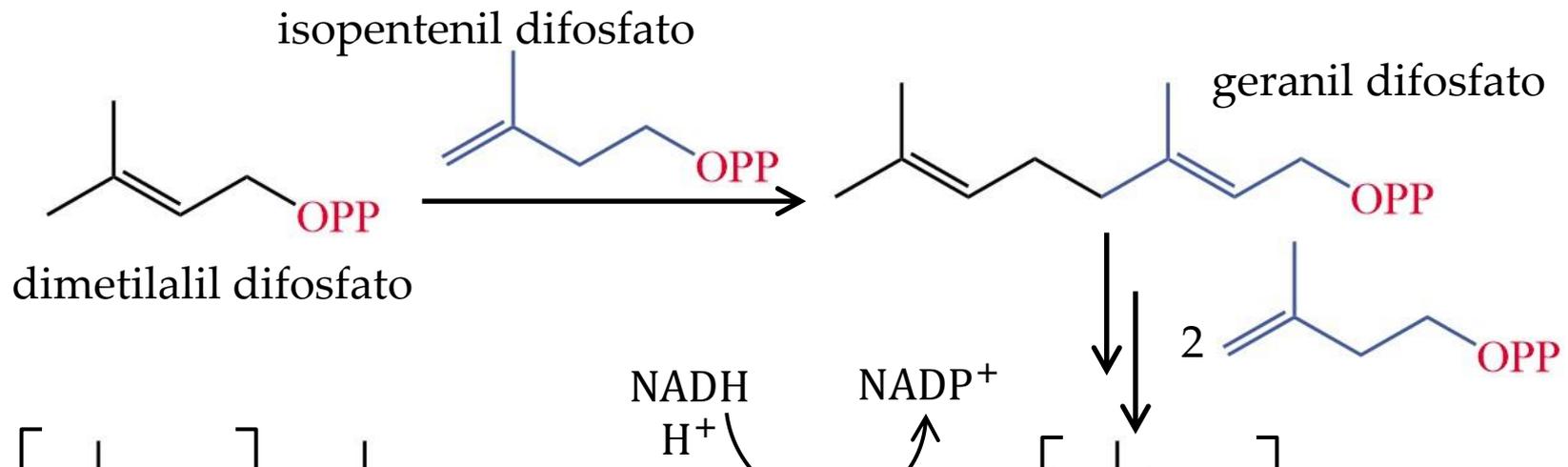
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cristina Díaz Oliva. Dpto. Química Física Aplicada

36

Biosíntesis de vitamina K1

- El fitil difosfato se obtiene a partir de dimetilalil difosfato e isopentenil difosfato, en varias etapas que incluyen adiciones electrófilas.
- Esta cadena es un componente esencial en la estructura de diversos compuestos como la clorofila o el tocoferol (vit. E).



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70