



UNIVERSIDAD DE NARIÑO

PROGRAMA DE QUÍMICA

ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III

HALOGENUROS DE ARILO

Profesor:
Henry Insuasty, Ph.D.



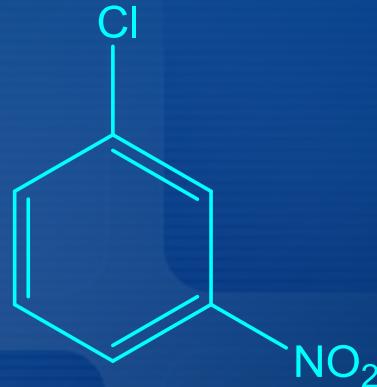
HALOGENUROS DE ARILO

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA

Son compuestos que contienen un **Halógeno** conectado directamente al anillo aromático.



Bromobenceno



m-cloronitrobenceno

HALOGENUROS DE ARILO

Los halogenuros de arilo tienen prop. Similares a los halogenuros de alquilo.

La presencia de otros grupos funcionales puede modificar las prop. Físicas.

EJEMPLO:
Clorobenceno
será similar a
Cloruro n-hexilo

Son solubles
en
Disolventes
orgánicos.

Son
insolubles
en agua

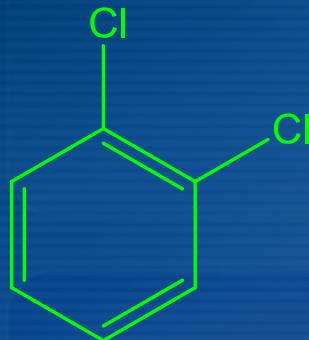
PROPIEDADES FÍSICAS

HALOGENUROS DE ARILO

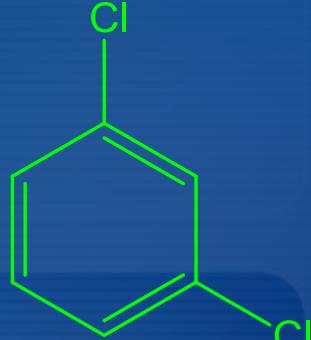
PROPIEDADES FÍSICAS

Los dihalogenuros isoméricos (ortho, meta y para) tienen puntos de ebullición similares entre sí.

EJEMPLO:



180 °C



173 °C

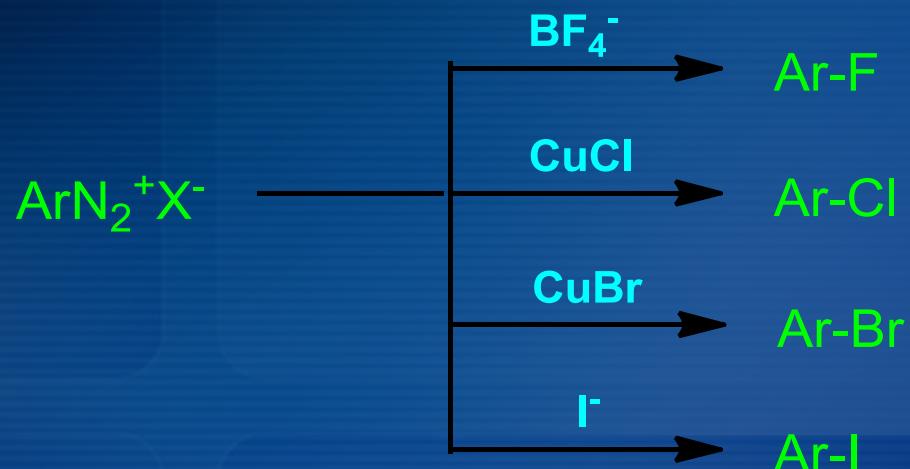


174 °C

HALOGENUROS DE ARILO

PREPARACIÓN DE HALOGENUROS DE ARILO

1. CON SALES DE DIAZONIO



2. HALOGENACIÓN DE ANILLOS AROMÁTICOS (SEA)



HALOGENUROS DE ARILO

REACTIVIDAD DE LOS HALOGENUROS DE ARILO Y VINILO - ES BAJA



Ag^+, EtOH

OH^-

OR^-

NH_3

CN^-

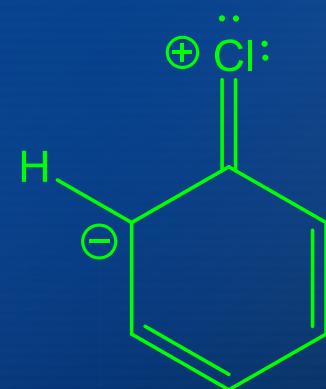
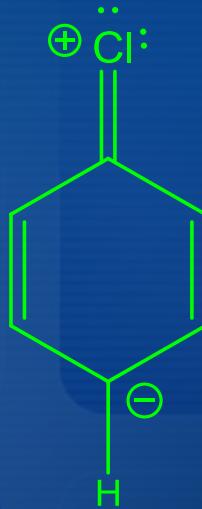
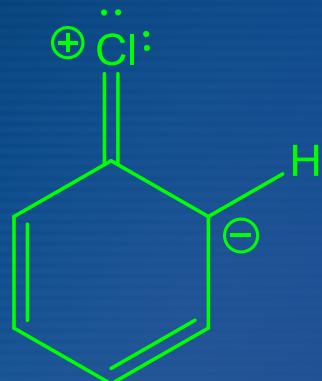
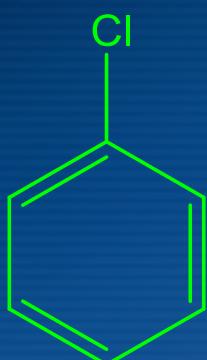
ArH, AlCl_3

NO HAY REACCIÓN

HALOGENUROS DE ARILO

La baja reactividad de los halogenuros de arilo se debe a:

EFFECTO DE RESONANCIA



I

II

III

IV

V

Como indican las estructuras **III, IV y V** el enlace C-Cl tiene carácter de enlace doble, lo que mantiene al Cl conectado más firmemente que un enlace simple, como se creería con base en las estructuras **I y II**.

HALOGENUROS DE ARILO

REACCIONES DE HALOGENUROS DE ARILO

1. FORMACIÓN DE REACTIVOS DE GRIGNARD.



2. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.



X Desactiva el anillo aromático, pero orienta la SEA a las posiciones orto y para.

HALOGENUROS DE ARILO

REACCIONES DE HALOGENUROS DE ARILO

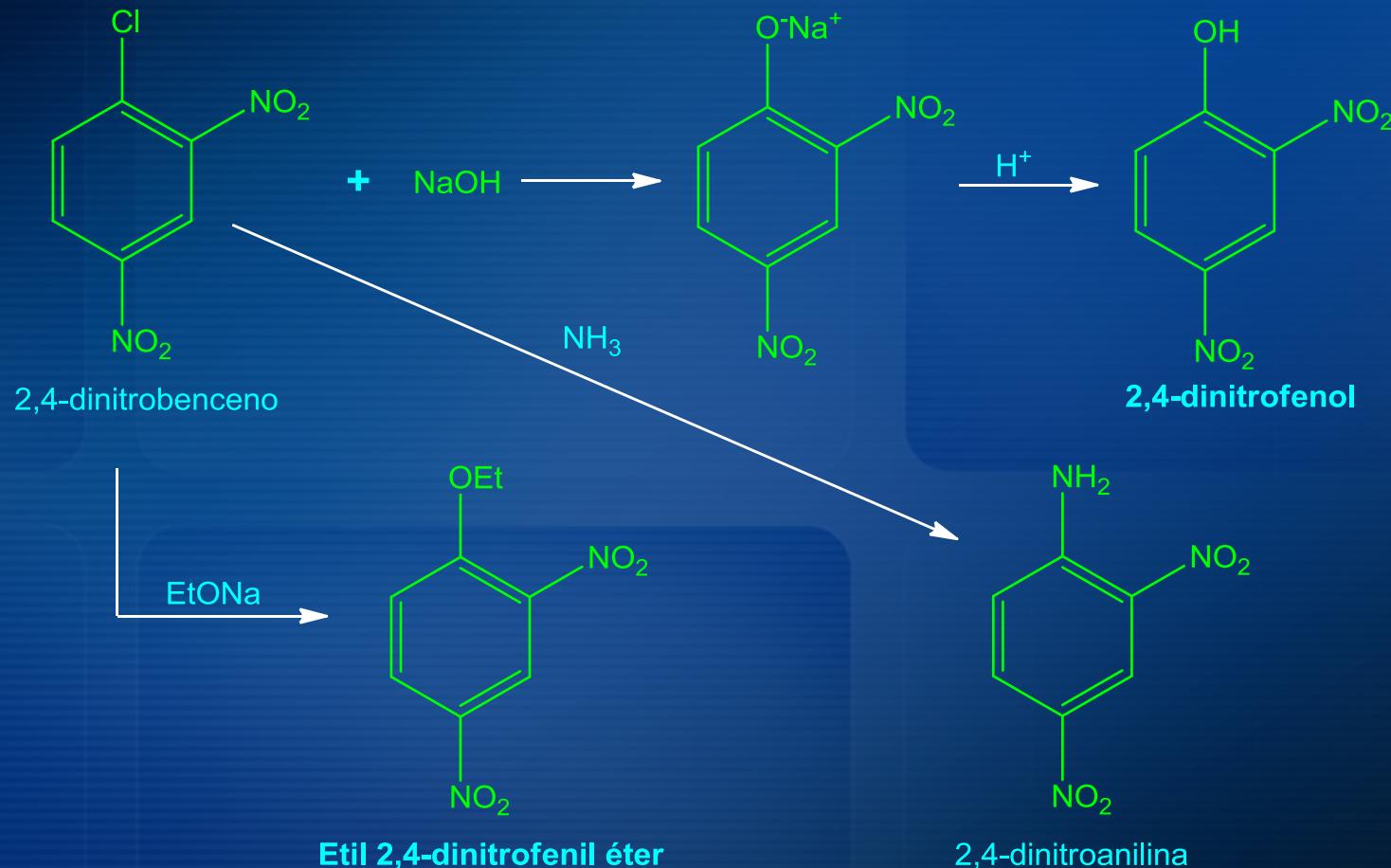
3. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (DESPLAZAMIENTO BIMOLECULAR).



El anillo aromático debe tener grupos electroatrayentes en posiciones orto y para , respecto al halógeno.

HALOGENUROS DE ARILO

3. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (DESPLAZAMIENTO BIMOLECULAR).



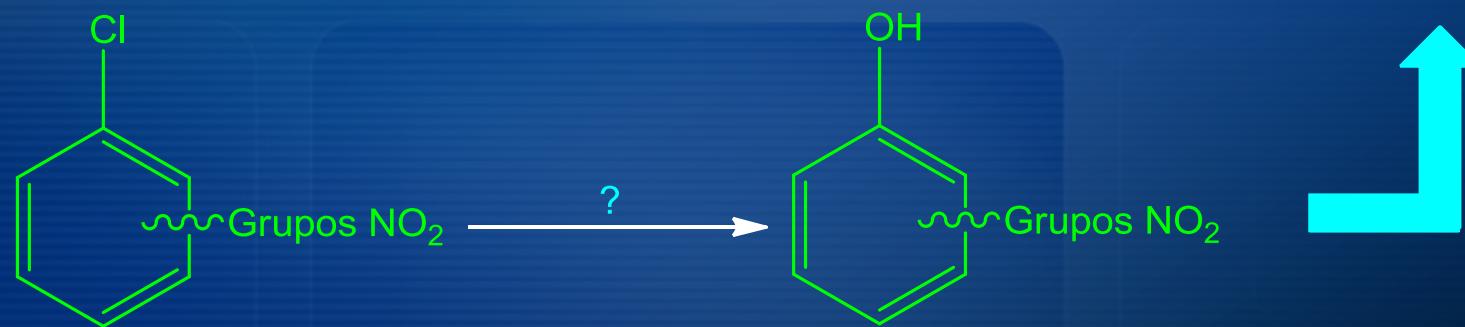
HALOGENUROS DE ARILO

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (DESPLAZAMIENTO BIMOLECULAR).

- La sustitución nucleofílica aromática, no es fácil, pero cuando el anillo aromático es activado por ciertos sustituyentes, la reacción es posible.

EJEMPLO:

| Grupos NO ₂ | En posiciones | Condiciones |
|------------------------|----------------|---|
| ~NO ₂ | p-nitro | NaOH al 15%, 160°C |
| | 2,4-dinitro | Na ₂ CO ₃ ac, 130°C |
| | 2,4,6-trinitro | H ₂ O tibia |



HALOGENUROS DE ARILO

SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (DESPLAZAMIENTO BIMOLECULAR).

- El efecto anterior también se observó cuando se reemplaza el –Cl por el –NH₂.
- Los grupos que favorecen la Sustitución Nucleofílica son electroatrayentes como:

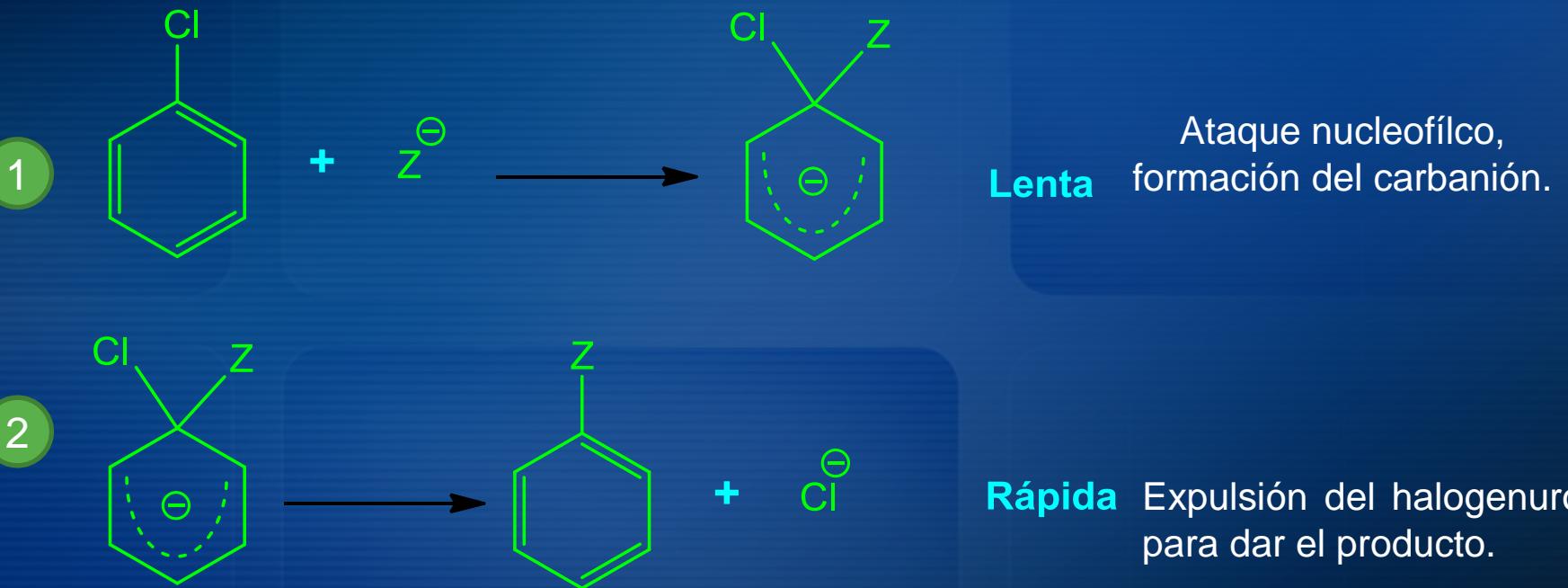
| | |
|---|----------------|
| ~NO ₂ | Nitro |
| ~N ⁺ (CH ₃) ₃ | Amonio 4° |
| ~CN | Ciano |
| ~SO ₃ H | A. sulfónico |
| ~COOH | A. Carboxílico |
| ~CHO | aldehído |
| ~COR | Cetona |

Estos grupos deben estar en las posiciones **orto** y/o **para** respecto al cloro.

HALOGENUROS DE ARILO

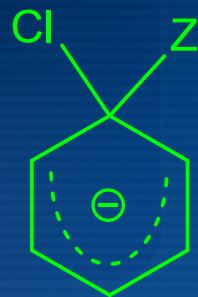
MECANISMO DEL DESPLAZAMIENTO BIMOLECULAR EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

Consta de 2 etapas, una lenta y una rápida.



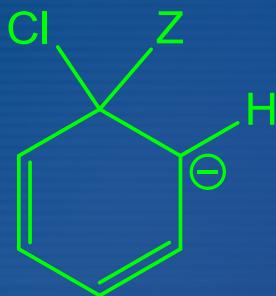
HALOGENUROS DE ARILO

MECANISMO DEL DESPLAZAMIENTO BIMOLECULAR EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

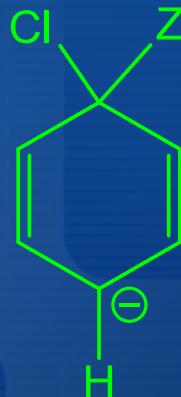


I

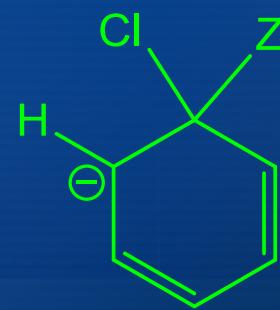
Equivalente a



II



III



IV

HALOGENUROS DE ARILO

EFFECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.



| G | EFECTO |
|------------------|--|
| Electroatrayente | Estabiliza al carbánion, ACTIVA |
| electrodonante | Desestabiliza al carbánion, DESACTIVA |

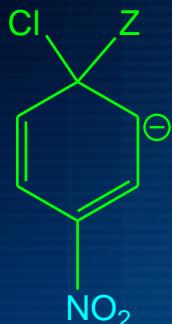
GRUPOS E.A.: N^+R_3 , NO_2 , CN , SO_3H , COOH , CHO , COR .

GRUPOS E.D.: NH_2 , OH , OR , R .

HALOGENUROS DE ARILO

ORIENTACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

ATAQUE
PARA



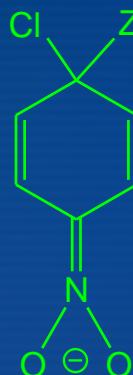
I



II



III



IV

Favorecido como lo muestra II y IV

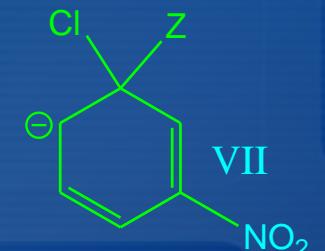
ATAQUE
META



V



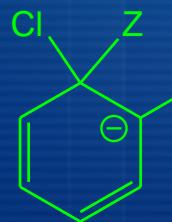
VI



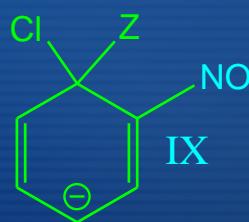
VII

No favorecido (NO₂ no influye directamente sobre la densidad de carga -)

ATAQUE
ORTO



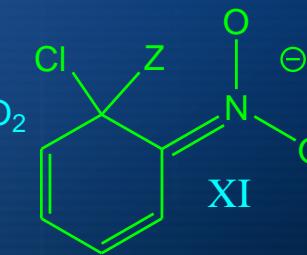
VIII



IX



X



Favorecido como lo muestra VIII y XI

HALOGENUROS DE ARILO

REACCIONES DE HALOGENUROS DE ARILO

4. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (ELIMINACIÓN-ADICIÓN).

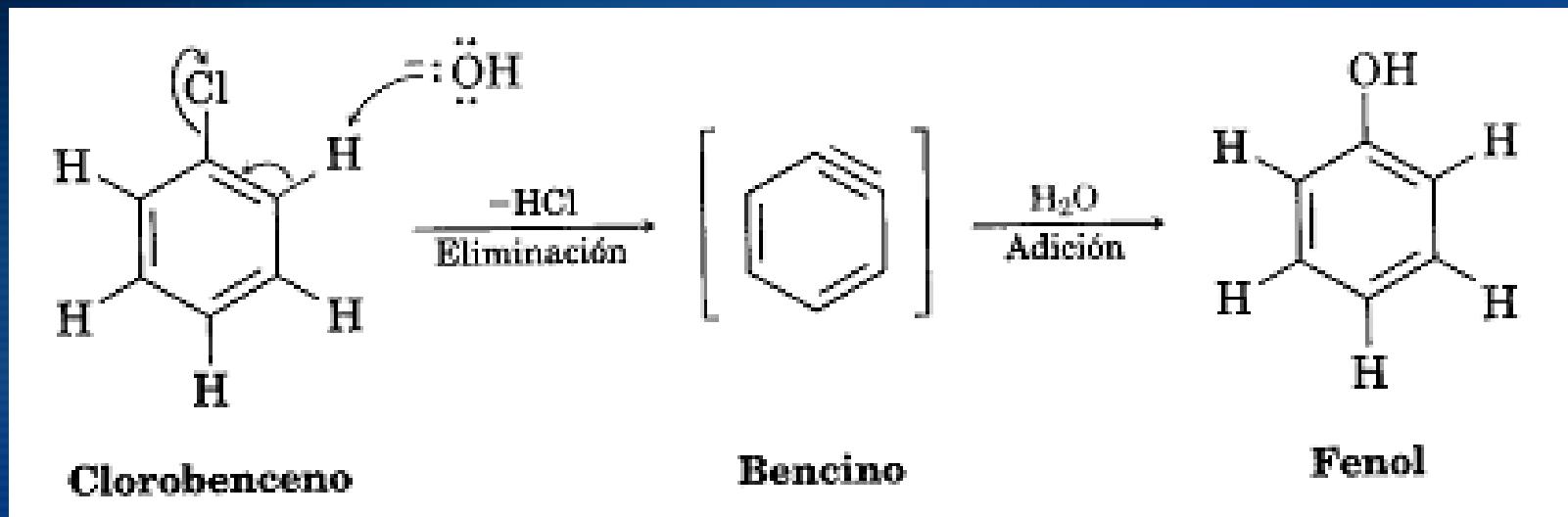


El anillo aromático NO debe tener grupos fuertemente electroatrayentes.

HALOGENUROS DE ARILO

REACCIONES DE HALOGENUROS DE ARILO

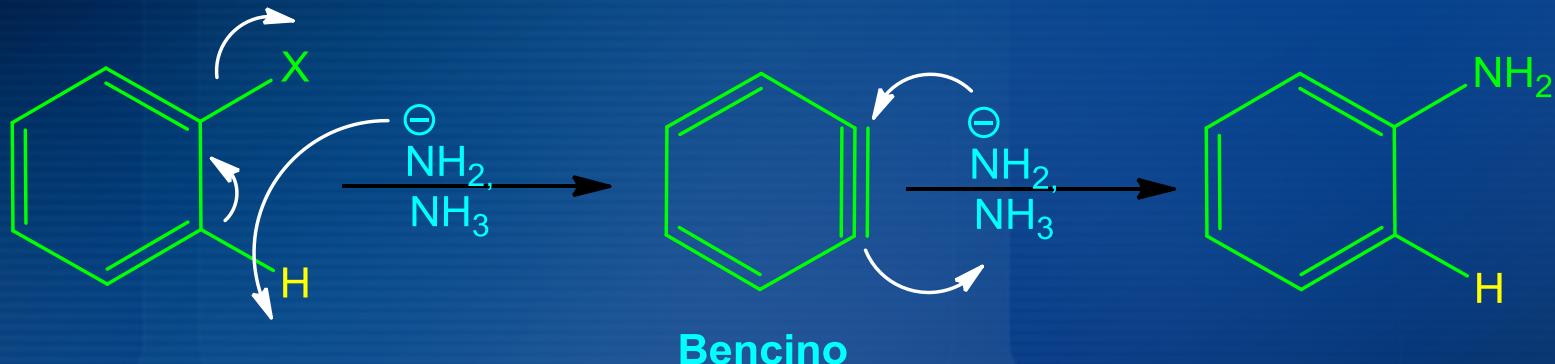
4. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA (ELIMINACIÓN-ADICIÓN).



El anillo aromático NO debe tener grupos fuertemente electroatrayentes.

HALOGENUROS DE ARILO

MECANISMO DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.



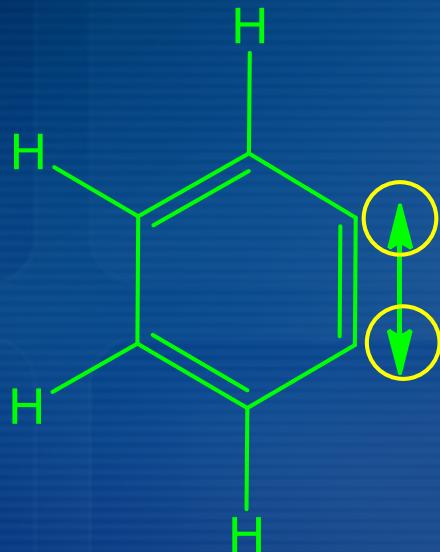
La sustitución nucleofílica aromática se presenta:

- Cuando el anillo carece de grupos electroatrayentes.
- Cuando la reacción se hace en un medio básico fuerte.

HALOGENUROS DE ARILO

MECANISMO DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

Estructura del Bencino



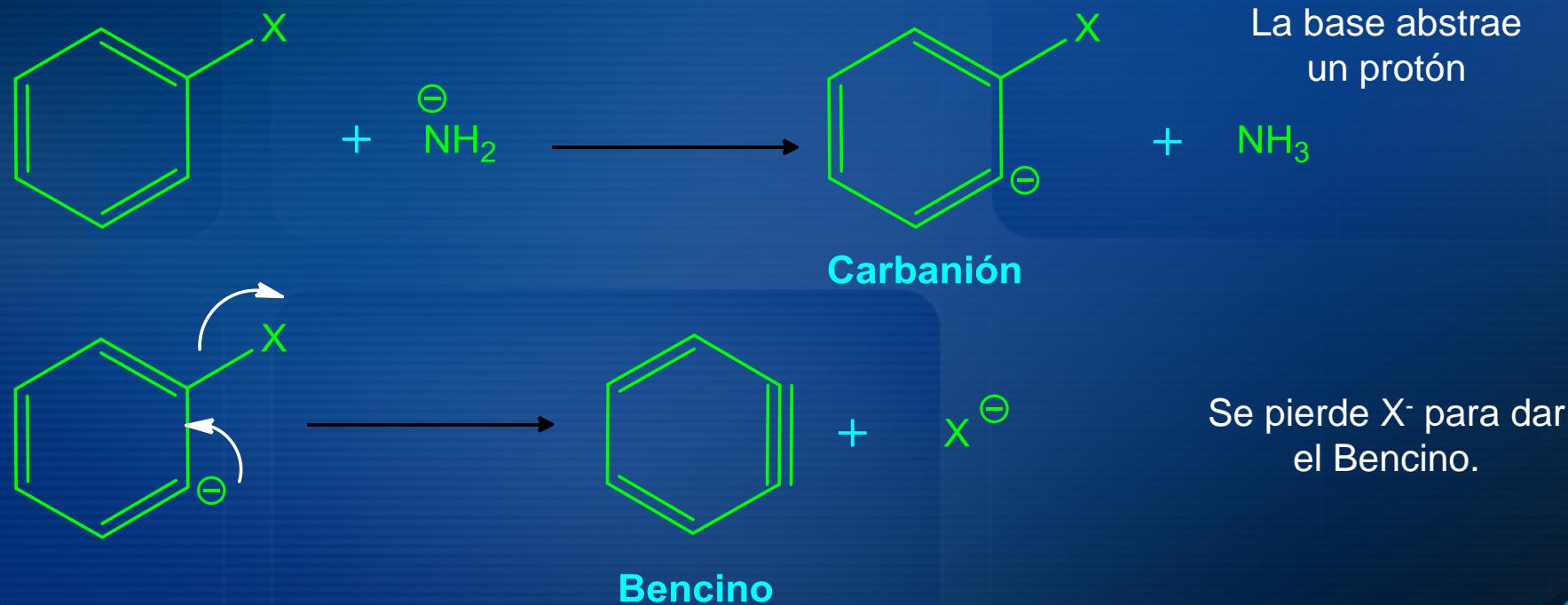
EL SOLAPAMIENTO LATERAL DE LOS ORBITALES SP² FORMA UN ENLACE π FUERA DEL PLANO DEL ANILLO AROMÁTICO

HALOGENUROS DE ARILO

MECANISMO DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

1^a Etapa: Eliminación (Formación del Bencino)

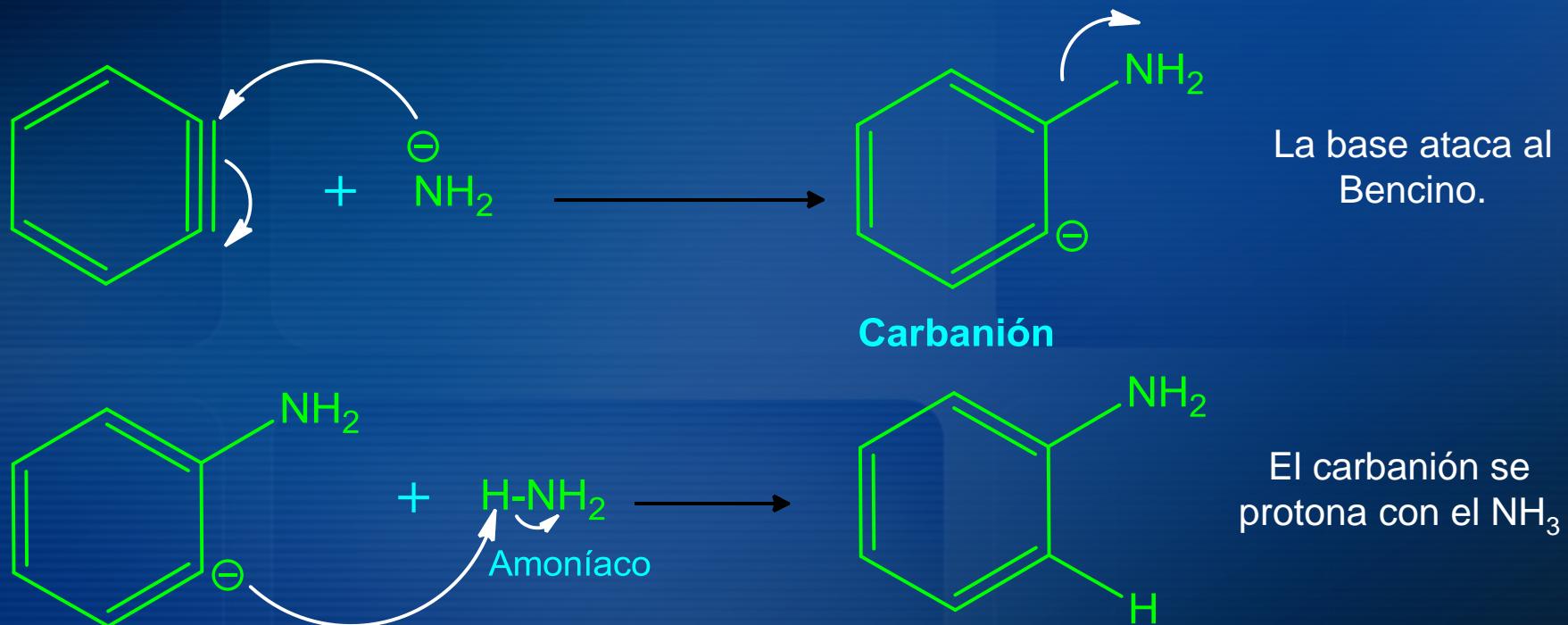
Esta etapa tiene 2 pasos



HALOGENUROS DE ARILO

MECANISMO DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA.

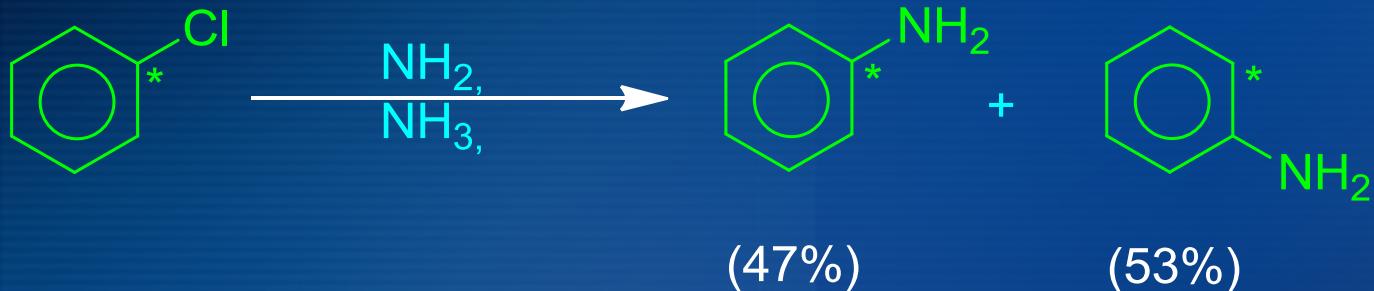
2^{da} Etapa: Adición)



HALOGENUROS DE ARILO

HECHOS EN QUE SE BASA EL MECANISMO-VÍA BENCINO

A) HECHO



Experimento realizado en 1953 por Jhon D. Roberts.

B) HECHO

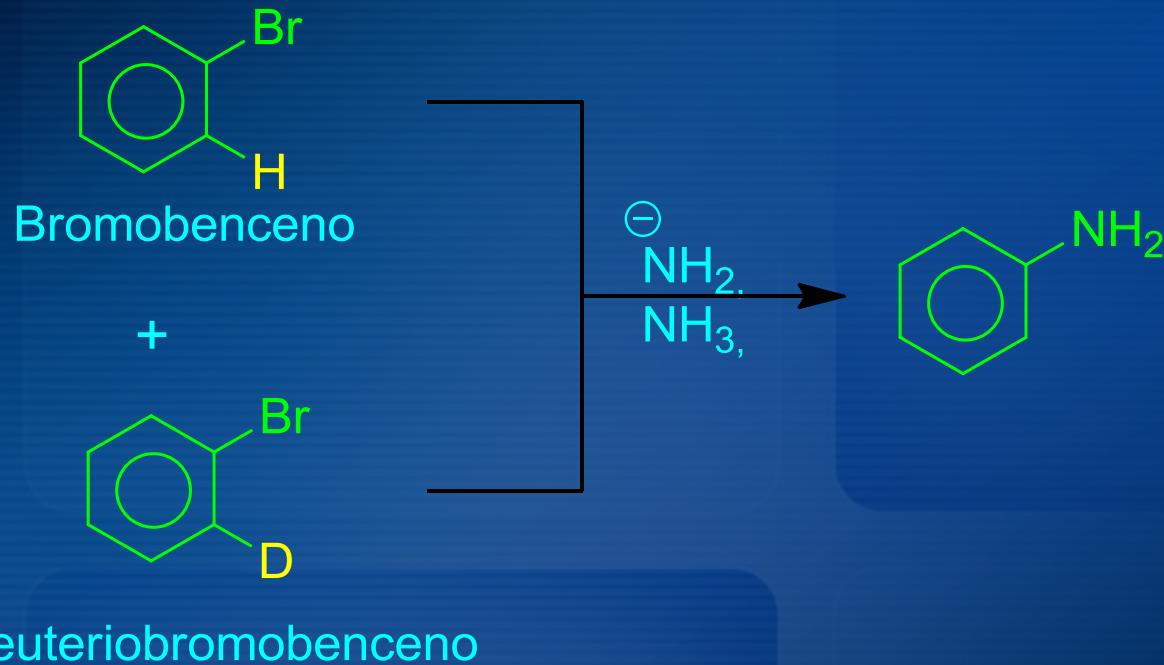


El **Bencino no se forma si no hay hidrógenos orto** disponibles, con respecto al halógeno.

HALOGENUROS DE ARILO

HECHOS EN QUE SE BASA EL MECANISMO-VÍA BENCINO

C) HECHO



Cuando una mezcla de Br-benceno y o-deuterio-Br-benceno se hacen reaccionar con una cantidad límite del ión amida, queda más compuesto con deuterio sin reaccionar que el no deuterado.

HALOGENUROS DE ARILO

HECHOS EN QUE SE BASA EL MECANISMO-VÍA BENCINO

C) HECHO

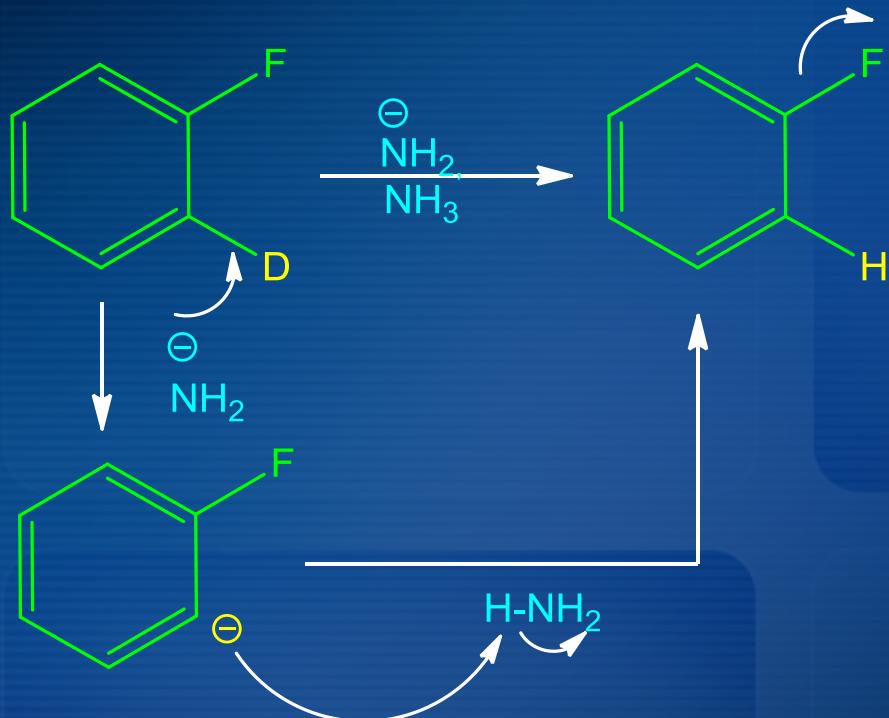
Este **EFFECTO ISOTÓPICO** demuestra que la separación del H ó D ocurre en la etapa determinante de la velocidad..

La separación de un D es más lenta que H, y por lo tanto, tardaría más tiempo en reaccionar todo el material deuterado que el no deuterado.

HALOGENUROS DE ARILO

HECHOS EN QUE SE BASA EL MECANISMO-VÍA BENCINO

D) HECHO

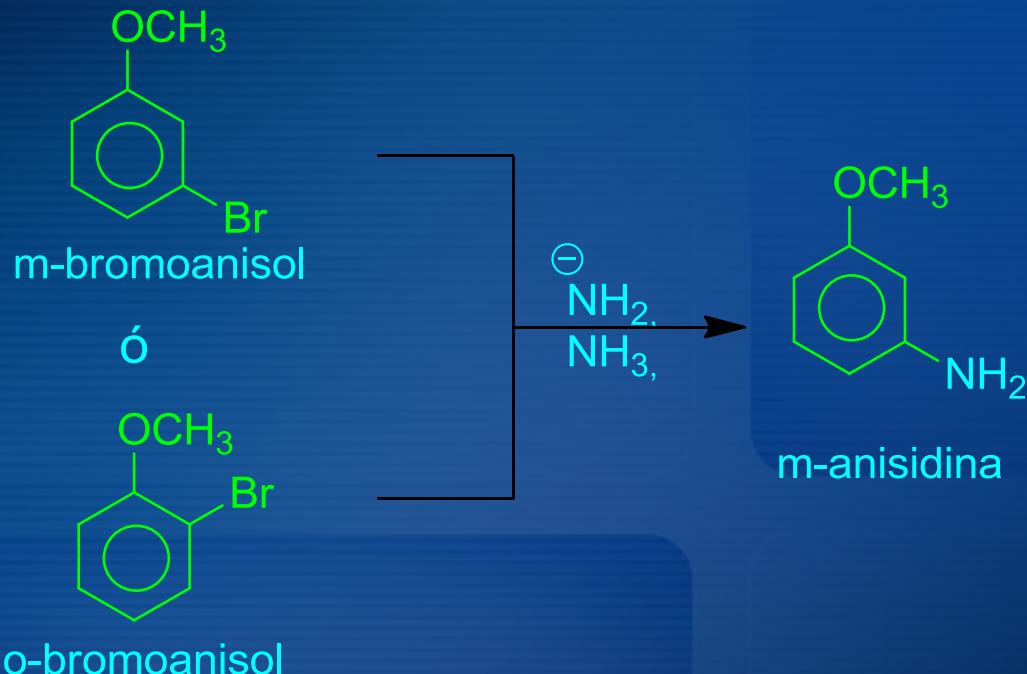


La formación del bencino es difícil, porque antes de romper el C-F que es fuerte, el carbanión se protona con el NH_3 .

HALOGENUROS DE ARILO

HECHOS EN QUE SE BASA EL MECANISMO-VÍA BENCINO

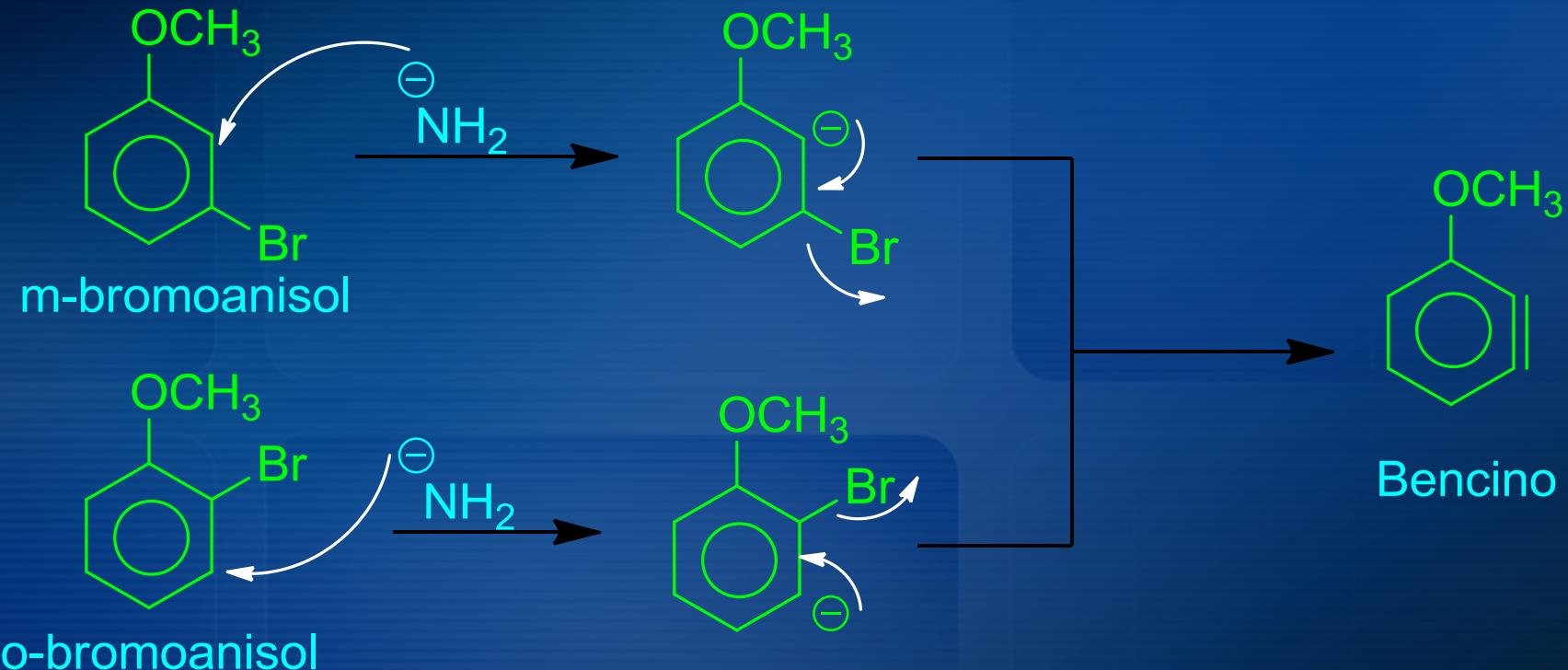
E) HECHO



En el mecanismo “vía bencino” los sustituyentes como $-\text{OCH}_3$ (grupo metoxilo) ejercen un Efecto inductivo . Aquí no opera el Efecto de resonancia.

HALOGENUROS DE ARILO

El bencino se forma a partir del carbanión que acomode mejor la carga negativa, en este caso, en el carbono adyacente al grupo que atrae e- (-OCH₃ y/o -Br)



HALOGENUROS DE ARILO

La amida ataca al bencino, de tal forma que genere el carbánión más estable, el cual se protona generando el producto.

HALOGENUROS DE ARILO

REACTIVOS ORGANOLITIO-GENERACIÓN DEL BENCINO

El reactivo organolitio hace el papel de base fuerte, remueve un protón formando el bencino.

