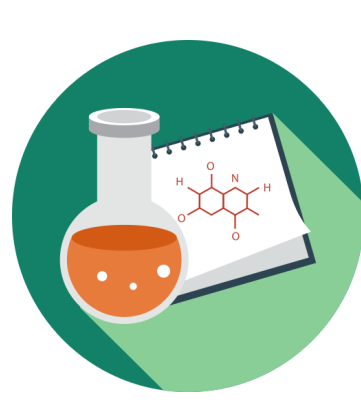


# EFEECTO DE LOS SUSTITUYENTES EN LA SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA AROMÁTICA (II)



## B EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LA ORIENTACIÓN

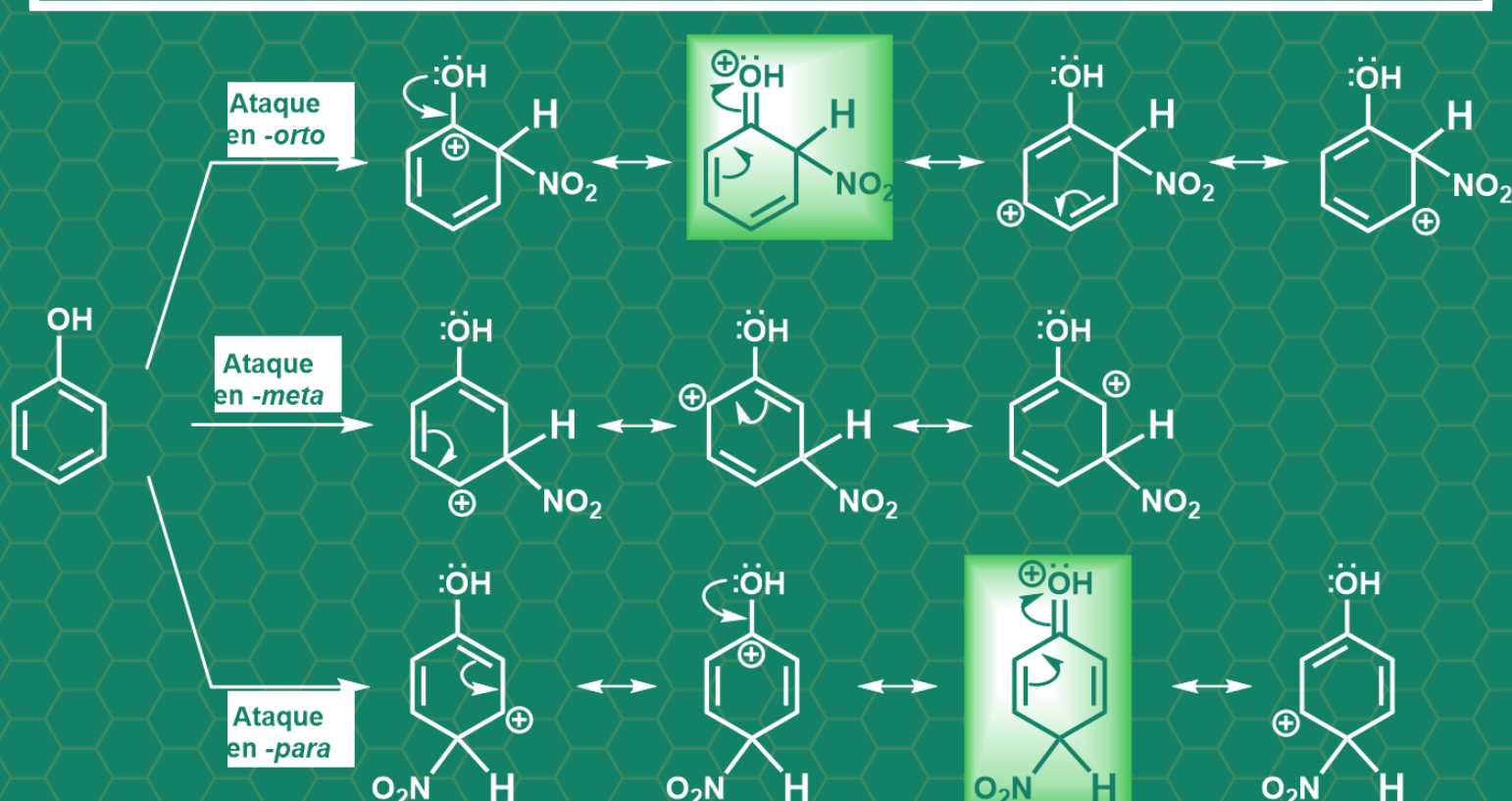
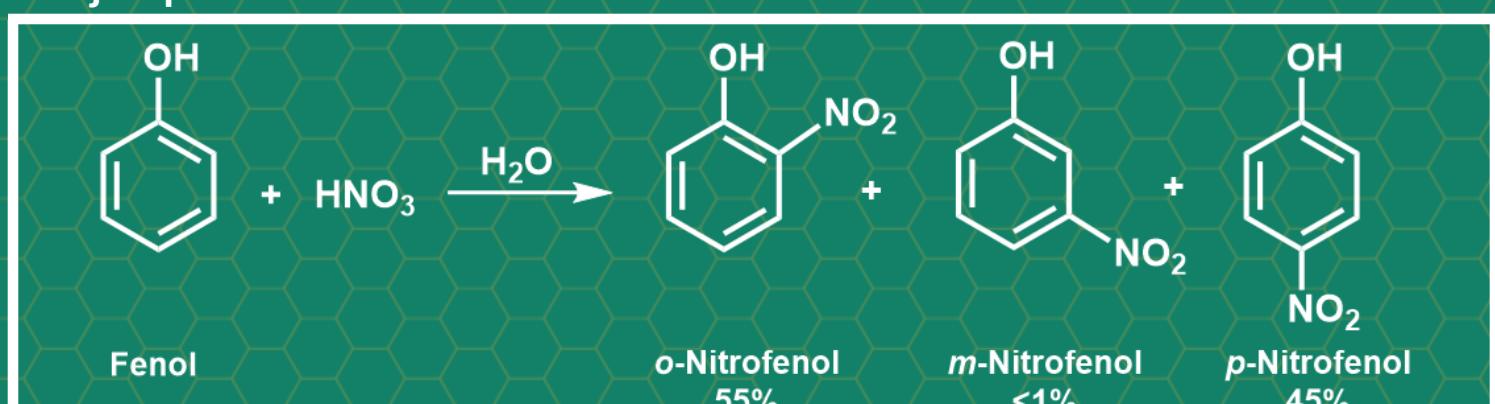
- La orientación depende sólo del átomo o grupo preexistente y no del agente electrófilo atacante.
- La orientación en la sustitución aromática es normalmente consecuencia del control cinético en la formación de los productos.



### GRUPOS que orientan en *-orto/-para-*:

Fuertemente activantes:	$-\text{NH}_2$	$-\text{NHR}$	$-\text{NR}_2$	$-\text{OH}$	$-\text{OR}$
Moderadamente activantes:	$-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$			
Débilmente activantes:	$-\text{R}$ (alquilo)	$-\text{CH}=\text{CHR}$ (alquenilo)	$-\text{Ar}$ (arilo)		
Débilmente desactivantes:	$-\text{F}$	$-\text{Cl}$	$-\text{Br}$	$-\text{I}$	

Ejemplo:



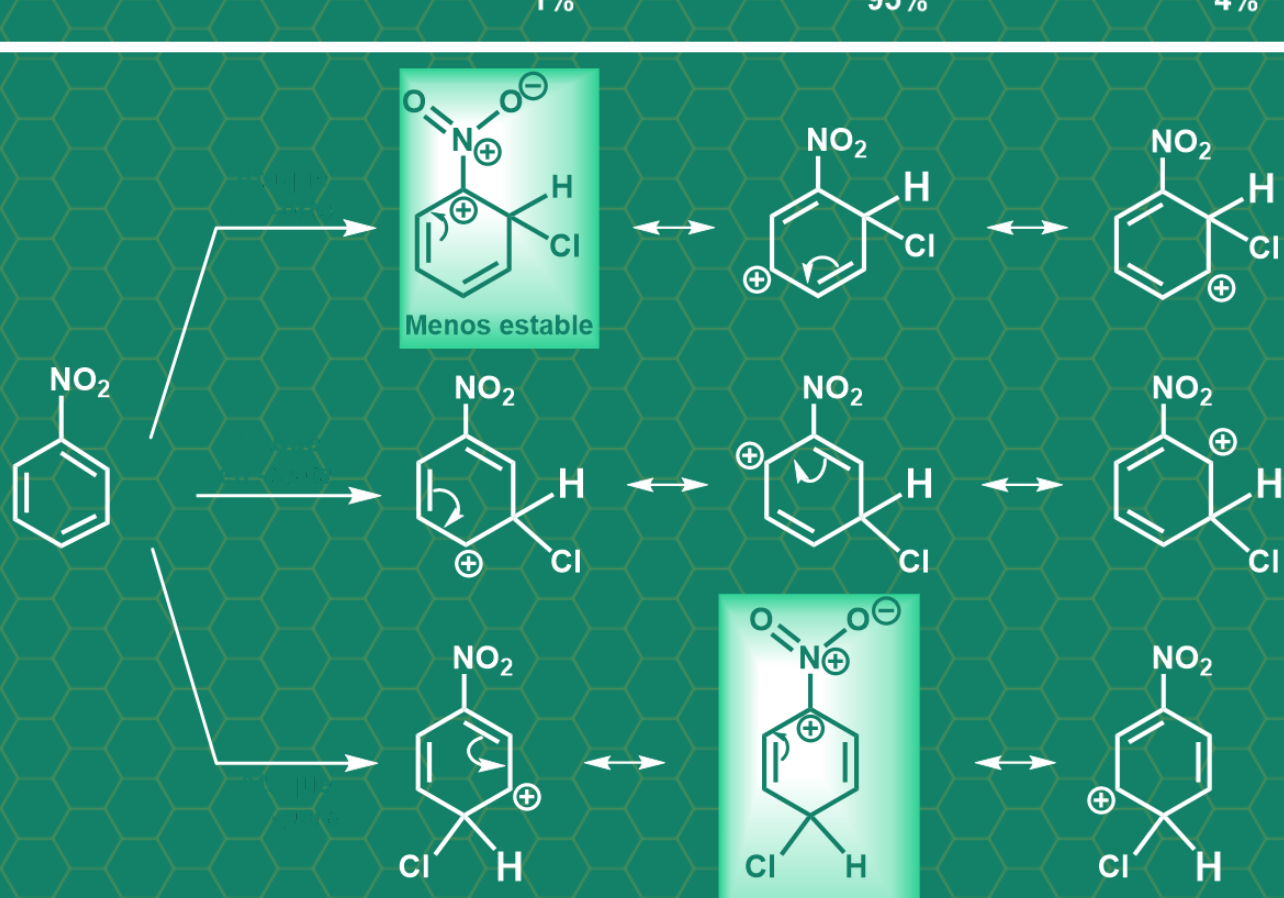
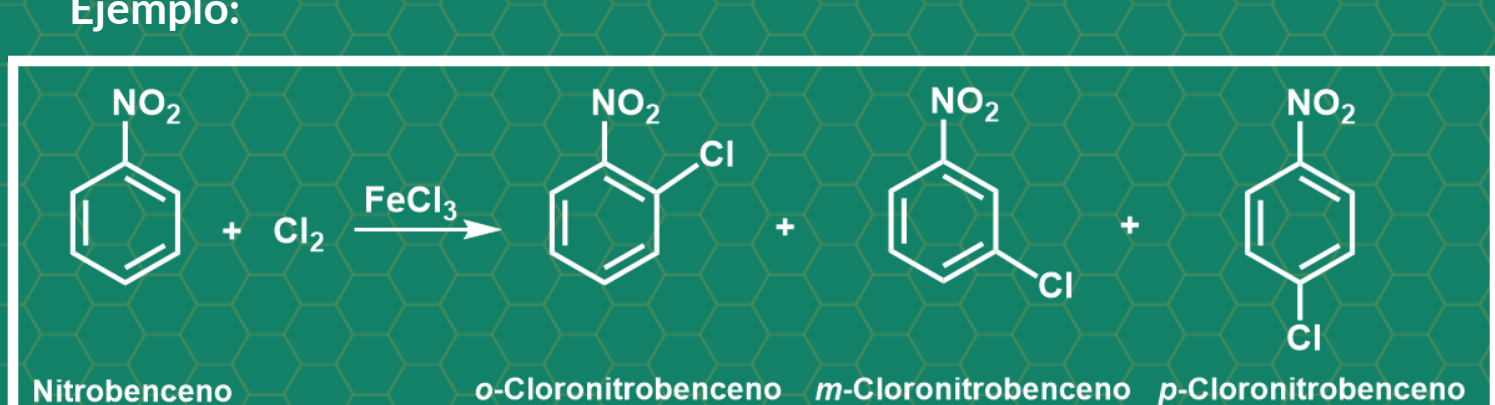
El grupo  $-\text{OH}$  es un **sustituyente dador de electrones** y tiene la capacidad de estabilizar el catión ciclohexadienilo intermedio. Cuando tiene lugar la **adición en *-orto* y *-para*** se produce **deslocalización de la carga positiva entre el átomo de oxígeno hidroxílico y el anillo**. Una cuarta forma resonante contribuye favorablemente al híbrido de resonancia y rebaja la energía del intermedio. No ocurre lo mismo en la sustitución en *-meta* en la que sólo hay tres estructuras.



### GRUPOS que orientan en *-meta-*:

Moderadamente desactivantes:	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
Fuertemente desactivantes:	$-\text{CN}$	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{NR}_3^+$	$-\text{CF}_3$

Ejemplo:

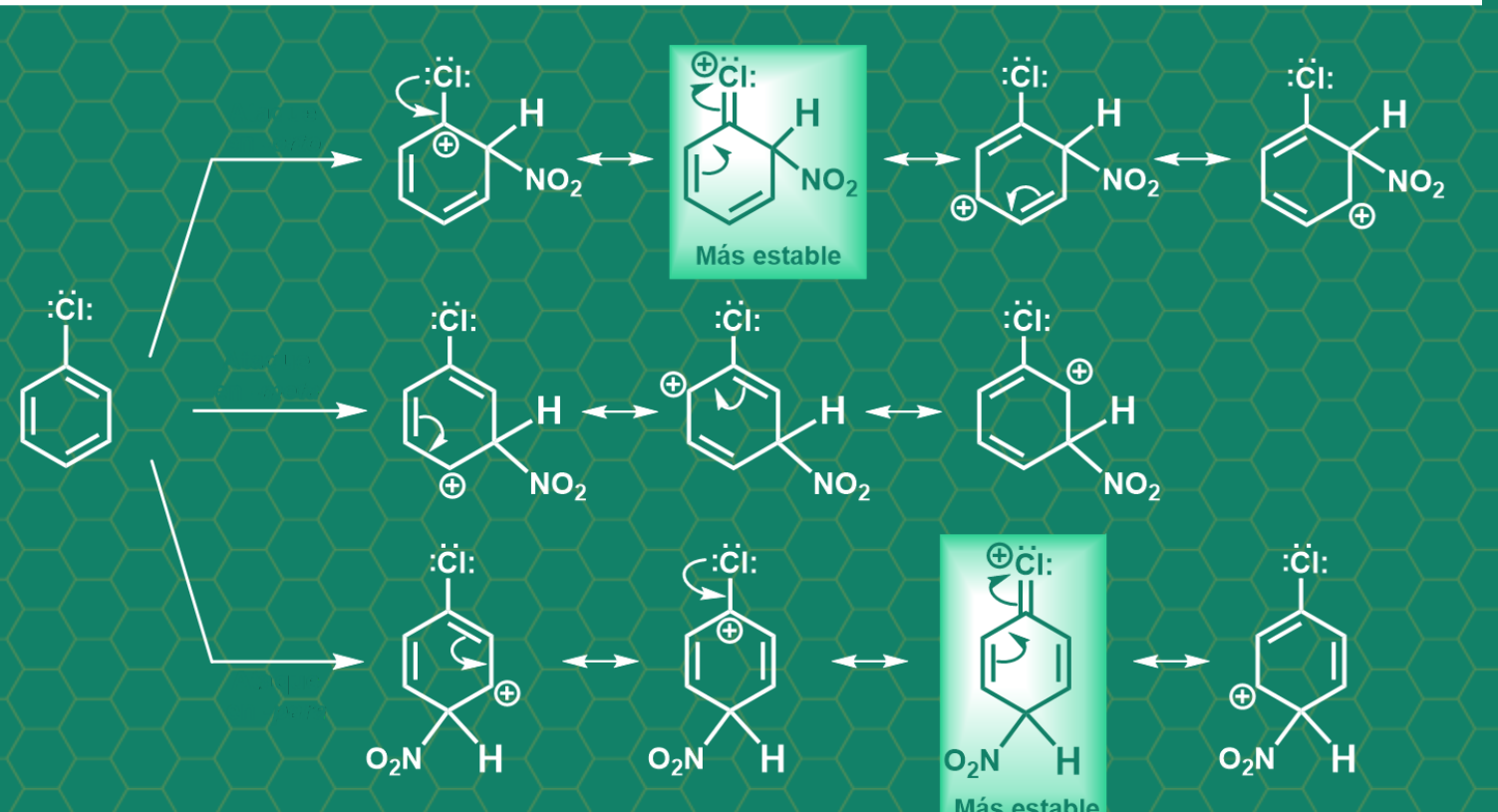
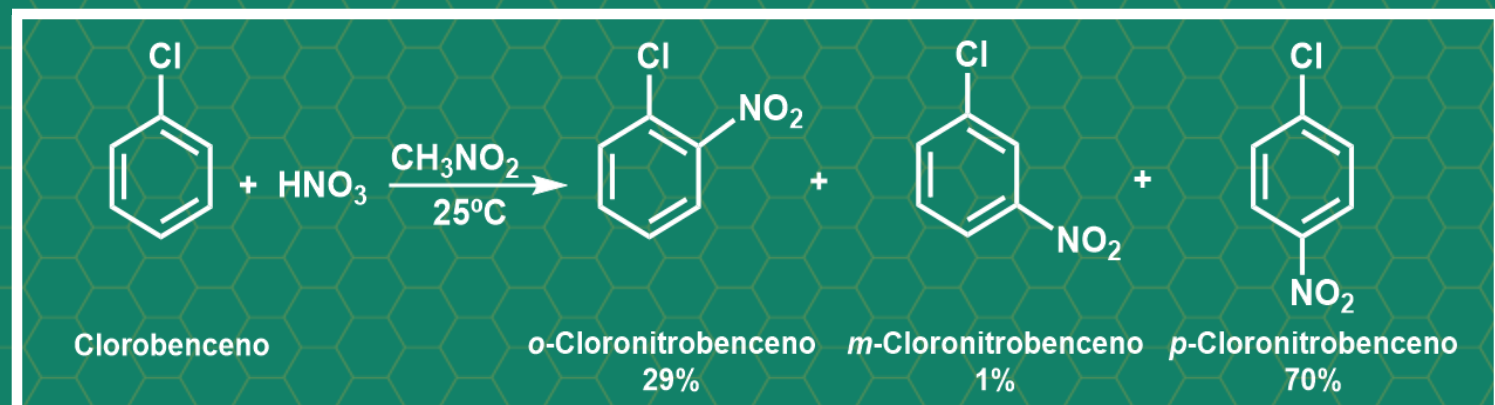


El grupo  $-\text{NO}_2$  es un **sustituyente atractor de electrones** y tiene una carga formal positiva sobre el nitrógeno. Cuando tiene lugar la **adición en *-orto* y *-para*** proporcionan la **interacción más desfavorable** entre el catión ciclohexadienilo y el sustituyente debido a que las dos cargas positivas se encuentran sobre carbonos adyacentes. El resultado es una **desestabilización de los intermedios** que conducen a la sustitución *-orto* y *-para*. No ocurre lo mismo en la sustitución en *-meta* en la que no se produce esta interacción desfavorable.



### GRUPOS débilmente desactivantes que orientan en *-orto/-para-*:

Ejemplo:



Aunque los **pares de electrones del cloro** en la **molécula neutra de clorobenceno son menos aptos** que los del oxígeno o nitrógeno para interactuar con el sistema  $\pi$  del anillo aromático, sin embargo, tal interacción está sorprendentemente **reforzada en los complejos cargados positivamente** que conducen a las **sustituciones en *-orto* y *-para*** y no lo está en la sustitución en *-meta*.

