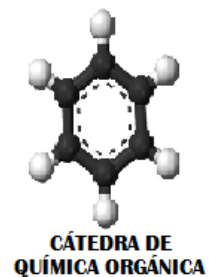




República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año.



Hidrocarburos aromáticos SEA/SNA

Prof. Luis Aguilar

Caracas, mayo de 2017

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

- 1.- Estructura, nomenclatura y propiedades físicas de los hidrocarburos aromáticos.**
- 2.- Fuentes de hidrocarburos aromáticos.**
- 3.- Síntesis de hidrocarburos aromáticos.**
- 4.- Reacciones de los hidrocarburos aromáticos.**
- 5.- Mecanismo de la *sustitución electrofílica aromática*.**
- 6.- Efectos de la orientación en las sustituciones electrofílicas.**
- 7.- Sustitución nucleofílica aromática y por radicales libre.**
- 8.- Estructura de los derivados del benceno.**
- 9.- Derivados aromáticos no bencénicos.**
- 10.- Compuestos heterocíclicos.**
- 11.- Nuevos compuestos: Fullerenos.**
- 12.- Métodos de separación y aplicaciones industriales del benceno y sus derivados.**

Objetivos.

- **Conocer las características y fundamentos del carácter aromático y saber nombrar los compuestos aromáticos y sus derivados.**
- **Saber utilizar la regla de Hückel para determinar si un compuesto tiene carácter aromático o no.**
- **Conocer el mecanismo de sustitución electrofílica aromática y predecir los productos en reacciones comunes como: halogenación, nitración, sulfonación, alquilación y acilación de Friedel-Crafts.**
- **Tener en cuenta las limitaciones que presenta la alquilación de Friedel-Crafts en la formación de un determinado producto.**
- **Conocer la naturaleza activante y desactivante, así como la orientación orto-para y meta de los sustituyentes y utilizar este conocimiento para predecir la o las posiciones de sustitución electrofílica aromática sobre moléculas que contienen sustituyentes en anillos aromáticos.**
- **Predecir los productos de reacción de compuestos aromáticos y emplear esas reacciones en el diseño de síntesis.**
- **Conocer los principales derivados aromáticos no bencénicos así como los hidrocarburos aromáticos polinucleares.**
- **Conocer los principales compuestos aromáticos de interés industrial y sus principales aplicaciones.**

En 1825, Faraday aisló un compuesto puro que presentaba un punto de ebullición de 80°C, a partir de una mezcla aceitosa que condensaba del gas del alumbrado, que era el combustible que se empleaba en las lámparas de gas. El resultado del análisis elemental realizado a dicho compuesto mostraba una proporción de carbono e hidrógeno de 1:1, lo cual resultaba ser inusualmente pequeña, ya que teóricamente corresponde a una fórmula empírica de **CH**.

Posteriormente Mitscherlich sintetizó el mismo compuesto, calculó la densidad de vapor, lo que le permitió obtener el peso molecular que era aproximadamente 78, el cual corresponde a una fórmula molecular de **C₆H₆**. Como dicho compuesto se había obtenido a partir de la goma *benjuí*, se le denominó *bencina* y a partir de ahí derivó el nombre a **benceno** como actualmente se le conoce.

Ya a finales del siglo XIX se fueron descubriendo muchos otros compuestos que parecían estar relacionados con el benceno pues tenían bajas relaciones de hidrógeno a carbono y despedían aromas agradables, además presentaban la peculiaridad de que se podían convertir en benceno o compuestos afines. A este grupo de compuestos se le llamó **aromáticos** por presentar aromas agradables. Posteriormente el estudio de la estabilidad que presentaban estos compuestos, llevó consigo que el término *aromático* se utilizara para designar a compuestos que presentaban una estabilidad muy similar, independientemente de su olor. Como consecuencia a los otros compuestos orgánicos que no presentaban estas características (alcanos, alquenos, alquinos,...) se les denominó **alifáticos** que significa *semejantes a las grasas*.

En general, podemos decir que los compuestos aromáticos están constituidos por el benceno y todos aquellos compuestos que presentan un comportamiento químico similar y que dan lugar a la **serie aromática**, la cual se construye a partir del benceno, fundamentalmente de dos formas :

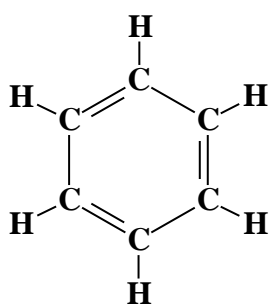
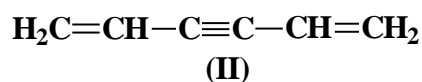
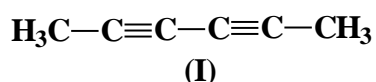
- 1.- Mediante la simple sustitución de los átomos de hidrógeno del núcleo bencénico por otros sustituyentes (*bencenos sustituidos*).
- 2.- Mediante la unión de uno o más anillos adicionales (aromáticos o no), con sustituyentes o no, a una o más posiciones del anillo bencénico progenitor (*derivados aromáticos polinucleares*).

Los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su tendencia a la sustitución heterolítica, a diferencia de los hidrocarburos alifáticos que como ya hemos visto presentaban reacciones de adición y sustitución.

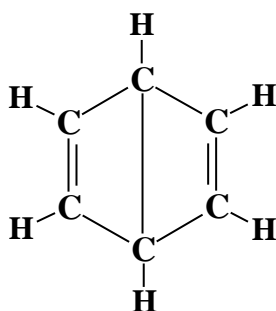
ESTRUCTURA.

Aunque el benceno se conoce desde 1825, y sus propiedades físicas y químicas son mejor conocidas que la de cualquier otro compuesto orgánico, su estructura no pudo ser determinada de forma satisfactoria hasta 1931. El principal problema era debido no a la complejidad de la molécula en sí, sino que era consecuencia del limitado desarrollo de la teoría estructural alcanzado en aquella época.

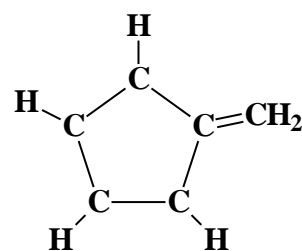
Como ya señalamos se conocía su fórmula molecular (C_6H_6), pero el problema estaba en conocer como se disponían los átomos en la estructura. En 1858 **Kekulé** propuso que los átomos de carbono se podían unir entre sí para formar cadenas. Posteriormente en 1865 propuso para poder resolver el problema del benceno, que estas cadenas carbonadas a veces se pueden cerrar formando anillos. Para representar la estructura del benceno se habían propuesto las siguientes:



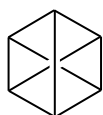
(III) Kekulé



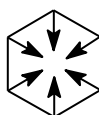
(IV) Dewar



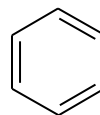
(V)



Klaus



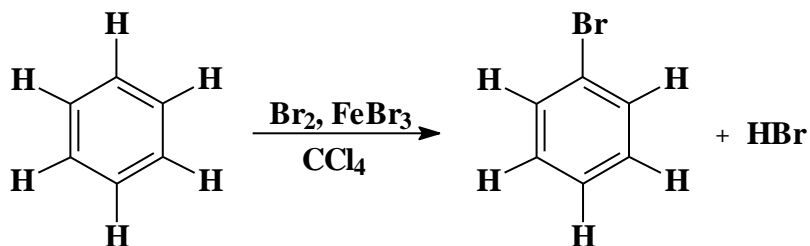
Armstrong-Baeyer



Thiele

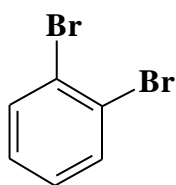
Todas estos intentos de representar la estructura del benceno representaban las distintas formas en que se trataba de reflejar la inercia química del benceno. Recientemente Van Temelen sintetizó el benceno de Dewar [biciclo (2,2,0) hexadieno], sustancia que sufre una rápida isomerización de enlace de valencia para dar benceno.

Un análisis de las características químicas del benceno permite ir descartando estas posibles estructuras. Así, el benceno sólo da un producto monobromado:

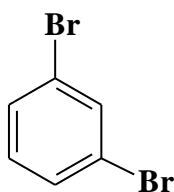


es decir, se sustituye un hidrógeno por un bromo y se mantienen los tres dobles enlaces. Esto implica que los hidrógenos deben ser equivalentes, ya que el reemplazo de cualquiera de ellos da el mismo producto, por lo tanto podemos descartar las estructuras I, II y V propuestas.

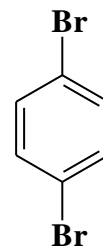
Asimismo el benceno reacciona nuevamente con el halógeno para dar tres derivados disustituídos isómeros de fórmula molecular $C_6H_4X_2$ ó C_6H_4XZ . Este comportamiento esta de acuerdo con la estructura III.



1,2-dibromobenceno

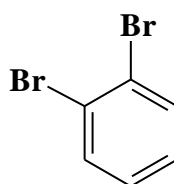
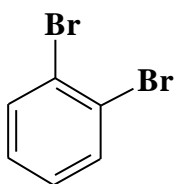


1,3-dibromobenceno

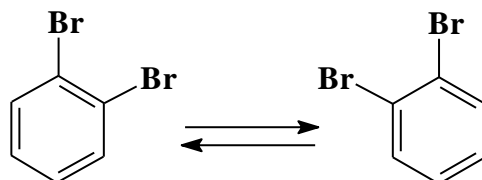


1,4-dibromobenceno

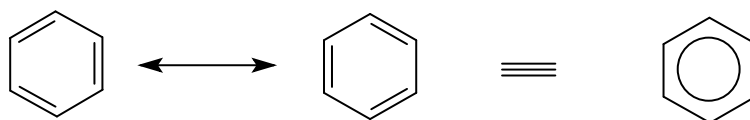
Esta estructura III a su vez permitiría dos isómeros 1,2-dihalogenado, que serían:



pero realmente sólo se conoce uno. Kekulé sugirió incorrectamente que existe un equilibrio rápido que convierte un isómero en el otro, en el caso del derivado dibromado



Para poder comprenderlo, hay que tener en cuenta que la estructura de Kekulé de dobles enlaces, los enlaces sencillos serían más largos que los dobles enlaces. Sin embargo, esto no es así, ya que experimentalmente se ha comprobado que los enlaces carbono-carbono en el benceno son todos iguales (1,397 Å) y que el anillo es plano. Entonces lo que sucede con las estructuras de Kekulé, las cuales solo difieren en la ubicación de los enlaces π , es que el benceno realmente es un híbrido de resonancia entre estas dos estructuras:

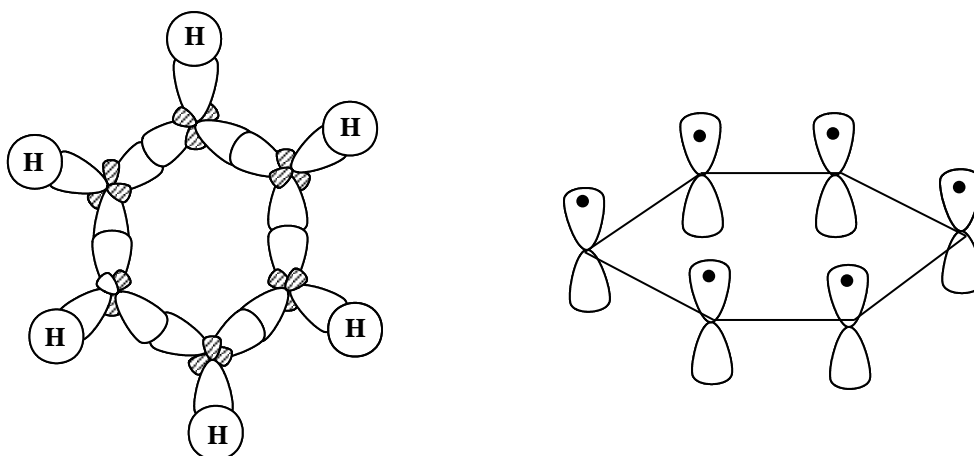


de tal manera que los electrones π están deslocalizados a lo largo de la estructura, y por tanto el orden de enlace carbono-carbono es aproximadamente 1.1/2. De acuerdo con esto los enlaces carbono-carbono son más cortos que los enlaces sencillos pero más largos que los dobles enlaces.

Por todo ello la estructura real del benceno no es ninguna de las de Kekulé sino la del híbrido de resonancia que se representa con un hexágono con un círculo, lo que sucede es que para una mejor comprensión del comportamiento y para poder explicar algunos mecanismos de reacción, haremos uso de las estructuras de Kekulé.

Este planteamiento de resonancia por deslocalización permite explicar la mayoría de las propiedades del benceno y sus derivados en función de la estructura. De acuerdo con lo dicho, el benceno consiste en un anillo donde los seis átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 , uniéndose a dos átomos de carbono adyacente y a un átomo de

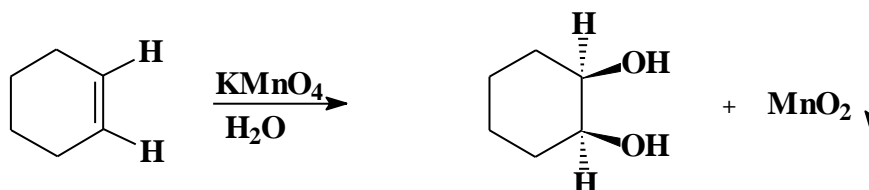
hidrógeno. De esta manera los enlaces carbono-carbono son todos iguales y los ángulos de enlace son exactamente de 120° .

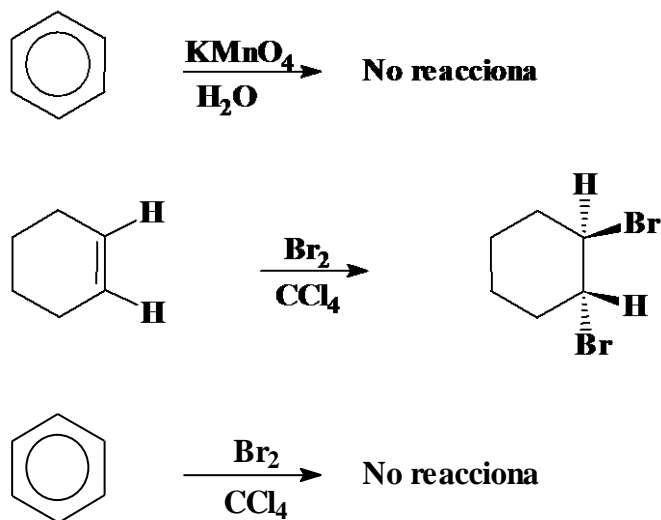


Como consecuencia y tal como se ve en la segunda figura cada átomo de carbono tendría un orbital **p** sin hibridar que sería perpendicular al plano que forma el anillo de carbonos en donde se alojaría un electrón. Estos seis electrones que según la estructura de Kekulé serían los que darían lugar a los tres dobles enlaces (enlace π) realmente lo que hacen es deslocalizarse a lo largo de todo el anillo, por lo cual se representa el benceno mediante un hexágono con un círculo inscrito, en lugar de los tres dobles enlaces localizados.

Con esto lo que se pretende es recordar que de hecho no hay tres enlaces sencillos ni tres dobles enlaces, ya que como hemos dicho los enlaces son iguales, y de esa manera evitar que se puedan representar isómeros supuestamente diferentes y que sólo se diferencien en la colocación de los dobles enlaces, ya que se suele recurrir a las estructuras de Kekulé para representar mecanismos e indicar el desplazamiento de pares de electrones individuales.

Otra característica química del benceno, es que es mucho más estable de lo que se podría esperar a partir de estos esquemas de resonancia por deslocalización. Si partimos de la estructura de Kekulé, ésta presenta tres dobles enlaces que nos presentarían al benceno como un trieno cíclico conjugado, por lo cual cabría esperar que reaccionase de forma similar en las reacciones típicas de los polienos. Sin embargo, sus reacciones son excepcionales, como podemos ver en las siguientes reacciones, donde lo comparamos con un alqueno cíclico:

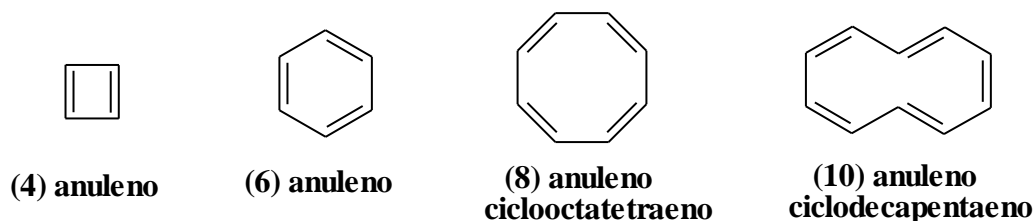




Esta gran estabilidad que presenta el benceno viene confirmado por el hecho de que su calor de hidrogenación es menor que el del 1,3-ciclohexadieno. Si consideramos que la energía de hidrogenación del ciclohexeno es de $-28,6$ kcal/mol teóricamente la energía del benceno partiendo de la estructura de Kekulé debería ser $-75,8$ kcal/mol, cuando en realidad es de $-49,8$ kcal/mol, lo indica que presenta una energía de resonancia de 36 kcal/mol. Todo ello indica que el anillo de benceno es excepcionalmente inerte, ya que para hidrogenarlo se requieren presiones y temperaturas altas.

Aromaticidad. Regla de Hückel.

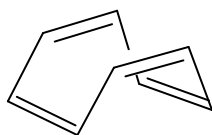
Durante mucho tiempo, los químicos llegaron a la conclusión de que esta gran energía de resonancia que presenta el benceno era una consecuencia de la existencia de dos estructuras resonantes idénticas y estables. Partiendo de esta idea se pensó que otros hidrocarburos que presentaban sistemas conjugados análogos de enlaces simples y dobles mostrarían una estabilidad semejante. A estos compuestos se les denominó “*anulenos*”. Así, el benceno al tener seis átomos de carbono sería el [6] anuleno, el ciclobutadieno al tener cuatro se le llamo [4] anuleno, el ciclooctatetraeno [8] anuleno y así sucesivamente.



Ahora bien, para que los dobles enlaces sean conjugados, el anuleno debe de ser plano con el objeto de que los orbitales **p** sin hibridar de cada carbono se puedan solapar y formar enlaces π de forma que permitan la posibilidad de estructuras resonantes semejantes a las de Kekulé para el benceno.

Así, si procedemos a un análisis de algunos de estos compuestos, nos encontramos con que el butadieno nunca se ha podido aislar ni purificar, debido fundamentalmente a que sufre una dimerización de Diels-Alder muy rápida. Con el fin de evitar que se produzca este proceso, se prepara el ciclobutadieno a bajas concentraciones en fase gaseosa y como moléculas que se atrapan en argón a temperaturas muy bajas, lo cual demuestra que no se trata de un compuesto muy estable.

En el caso del ciclooctatetraeno se ha comprobado experimentalmente que reacciona como un polieno normal, es decir, en las reacciones de adición el bromo se agrega fácilmente y el KMnO_4 oxida sus dobles enlaces. Esta evidencia experimental pone de manifiesto que dicho compuesto no puede ser plano, siendo su conformación más estable, aquella que presenta una forma de tina, lo cual implica que los orbitales **p** no se pueden solapar de forma adecuada para originar los enlaces π .



De todo ello se deduce que la posibilidad de presentar resonancia no es suficiente para explicar la excepcional estabilidad que presenta el anillo aromático.

Para considerar un compuesto como aromático, una de las características más determinantes es la presencia de un anillo que contiene dobles enlaces y una energía de

resonancia excepcionalmente grande. Se entiende por energía de resonancia a la diferencia de energía entre la forma resonante que más contribuye al híbrido (en el caso del benceno, es la de Kekulé) y la de la molécula real. No obstante, es necesario especificar las propiedades que se requieren para que un compuesto (molécula o ion) sea aromático. Se entienden por compuestos aromáticos aquellos que cumplen los siguientes requisitos :

- 1.- Su estructura debe ser cíclica y debe contener un cierto número de enlaces π conjugados.
- 2.- Cada átomo en el anillo debe tener un orbital **p** que no ha hibridado (por lo general los átomos del anillo presentan hibridación sp^2 y ocasionalmente sp).
- 3.- Los orbitales **p** no hibridados deben solaparse para formar un anillo continuo de orbitales paralelos. En la mayor parte de los casos, en consecuencia, la estructura debe ser plana (o casi plana) para que el solapamiento sea efectivo.
- 4.- La deslocalización de los electrones π sobre el anillo debe originar una disminución de la energía electrónica.

Una vez establecidos estos criterios se considera que un compuesto es “*antiaromático*” si cumple los tres primeros, pero la deslocalización de los electrones π sobre el anillo, causa un aumento de la energía de los electrones.

Así, el ciclobutadieno cumple con los tres primeros requisitos de un anillo continuo de orbitales **p** que se solapan, pero la deslocalización de los electrones π ocasiona un aumento de energía electrónica. El ciclobutadieno es menos estable que su equivalente de cadena abierta.



Las estructuras aromáticas son más estables que sus análogos de cadena abierta. Así, se encuentra que el benceno es más estable que el 1,3,5-hexatrieno.



Un compuesto cíclico que no tiene un anillo continuo de orbitales **p** que se puedan solapar, no puede ser aromático ni antiaromático. Se dice entonces que es “*no aromático*” o alifático. Su energía electrónica es semejante a la de su equivalente de cadena abierta. Así, el 1,3-ciclohexadieno es casi tan estable como el *cis,cis*-2,4-hexadieno.



Con el objeto de poder predecir que anulenos y compuestos afines son aromáticos y cuales antiaromáticos, Erich Hückel desarrolló un método conocido como la **Regla de Hückel**. Ahora bien, para poder aplicar la regla de Hückel se debe estar seguro que el compuesto a considerar cumple con los criterios de un sistema aromático o antiaromático, es decir, debe tener un anillo continuo de orbitales **p** que se solapan y una conformación plana. Una vez satisfechos estos criterios, se puede proceder a aplicar la regla de Hückel.

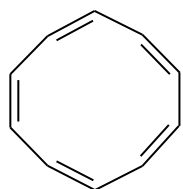
- Si el número de electrones π en el sistema cíclico es $4N + 2$, donde **N** es un número entero, se dice que el sistema es aromático. Los sistemas aromáticos comunes tienen 2,6,10 electrones π , para valores de **N** = 0,1 y 2.
- Los sistemas con $4N$ electrones π , siendo **N** un número entero, son antiaromáticos. Ejemplos comunes son los sistemas de 4,8 o 12 electrones π .

Así, por ejemplo, el benceno es un anillo continuo de orbitales **p** que se solapan como ya hemos visto. Hay seis electrones π en el benceno de modo que es un sistema $4N + 2$, donde **N** = 1, la regla de Hückel predice que el benceno será aromático. De igual manera el ciclobutadieno tiene un anillo continuo de orbitales **p** que se solapan, pero tiene cuatro

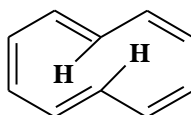
electrones π . La regla de Hückel predice que el ciclobutadieno es un sistema $4N$, donde $N = 1$ y por lo tanto es antiaromático.

El ciclooctatetraeno, tiene ocho electrones π , luego es asimismo un sistema $4N$ donde $N = 2$. Al aplicar la regla de Hückel, predice que es un compuesto antiaromático. Experimentalmente se ha encontrado que el ciclooctatetraeno es un hidrocarburo estable con un punto de ebullición de 152°C , pero no muestra la alta reactividad asociada a los antiaromáticos, eso es debido a que de hecho tampoco es antiaromático, y sus reacciones son las típicas de los alquenos. Como ya vimos el ciclooctatetraeno no es plano sino que presenta una forma de tina, con lo cual no se pueden solapar los orbitales p , es decir, la regla de Hückel no se puede aplicar.

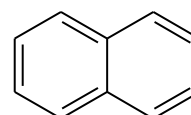
La aromaticidad en los anulenos mayores va a depender de si la molécula puede adoptar la conformación plana necesaria. Así, en el cis [10] anuleno, la conformación plana requiere de una gran tensión de los ángulos, en el trans, los átomos de hidrógeno interfieren entre sí, por lo cual ninguno de los isómeros del [10] anuleno es aromático, aunque haya $4N + 2$ electrones π , siendo $N = 2$.



Cis



Trans



Naftaleno

Si se eliminan los átomos de hidrógeno que interfieren en el isómero parcialmente trans, la molécula puede ser plana, así mediante la formación de un enlace por eliminación de los átomos de hidrógeno, se obtiene el naftaleno que si es un compuesto aromático.

Fuentes de hidrocarburos aromáticos.

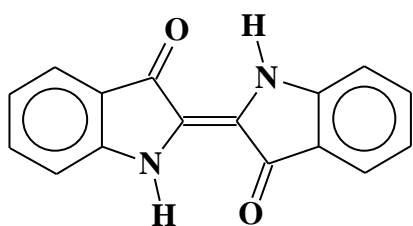
Las principales fuentes de obtención de hidrocarburos aromáticos son el alquitrán de la hulla y el petróleo. Cuando se calienta la hulla en ausencia de aire se descompone

dando tres productos principales que son: *gas de coquería*, *alquitrán de hulla* y el *coque*. El gas de coquerías esta constituido fundamentalmente por metano (32%) e hidrógeno (52%) se purifica haciéndolo pasar a través de unas columnas y luego se utiliza como combustible doméstico e industrial. El coque que es carbono casi puro, se emplea en la reducción del mineral de hierro en los altos hornos. El alquitrán de hulla se somete a un proceso de destilación fraccionada y a procesos de separación química con el fin de recuperar los constituyentes aromáticos y heterocíclicos que contiene.

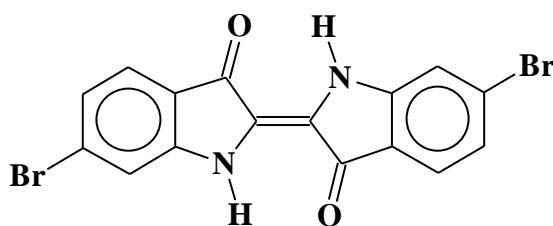
De esta manera y en diferentes intervalos de destilación se obtienen una primera fracción de la que se extrae por destilación fraccionada la mezcla BTX, así como etilbenceno. En las siguientes fracciones y por extracción con NaOH se obtiene fenoles y un residuo. Finalmente en las siguientes fracciones y por procesos de cristalización se obtienen naftaleno y fenantreno.

La otra fuente fundamental de aromáticos la constituye el petróleo. El propio petróleo en cada yacimiento contiene hidrocarburos aromáticos en cantidades variables, aunque en algunos yacimientos este contenido es bastante considerable. Los principales compuestos aromáticos que se obtienen del petróleo son el benceno, tolueno y xilenos, y en menor medida, naftaleno y antraceno. La mayor parte de las mezclas BTX que se producen en las refinerías se suelen obtener por los procesos de reformado catalítico y craqueo al vapor fundamentalmente.

Algunos compuestos aromáticos se encuentran presentes en la naturaleza, obteniéndose a partir de sustancias de origen vegetal y con frecuencia constituyen una fuente de derivados aromáticos específicos. Ejemplos de algunos de ellos, los tenemos en algunos colorantes que más se han empleado desde la antigüedad como son el púrpura de Tiro que se extraía de un molusco, el *Murex brandaris* (cañaila), y el azul índigo que se extraía de las distintas especies de la planta del índigo, concretamente de la *Indigofera tinctoria* y cuyas estructuras se señalan a continuación:



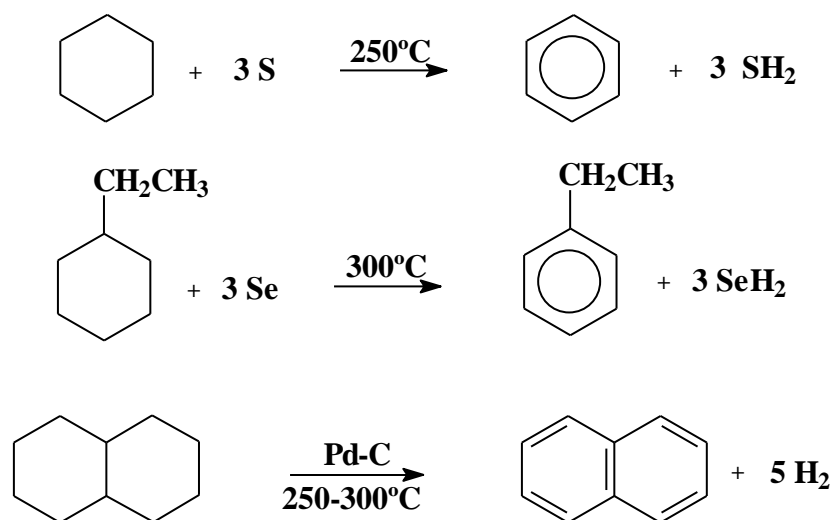
Indigo



Púrpura de Tiro

Asimismo se pueden también considerar otros derivados como son las naftoquinonas y las antraquinonas. Un ejemplo de estas últimas lo constituye un pigmento conocido como ácido carmínico, que es el pigmento principal de la cochinilla, que es un colorante escarlata que se obtienen después de secar y pulverizar las cochinillas de la especie *Coccus cacti* y que también se emplea en la industria alimentaria (yoghurts) y en la cosmética.

La primera síntesis del benceno fue realizada por M. Berthelot en 1868, el cual lo obtuvo haciendo pasar acetileno a través de un tubo de porcelana calentado al rojo. Una importante síntesis de laboratorio para obtener anillos aromáticos, es la deshidrogenación de derivados del ciclohexano, empleando como catalizadores S, Se y Pd.

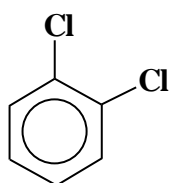


Puesto que los derivados del ciclohexano se pueden obtener por vía sintética, este procedimiento nos permite un método para preparar sustancias aromáticas específicas.

Propiedades físicas del benceno y sus derivados.

Los puntos de ebullición y ebullición de los hidrocarburos aromáticos así como sus densidades son mayores que la de los correspondientes alifáticos como consecuencia del mayor carácter plano que presentan sus moléculas. Esto es debido a que como consecuencia de su estructura, el benceno y sus derivados tienden a ser más simétricos que los compuestos alifáticos similares, y por lo tanto, se empaquetan mejor en las estructuras cristalinas y tienen puntos de fusión más elevados. Así, el hexano funde a -95°C , mientras que el benceno lo hace a 6°C . Como consecuencia asimismo de la estructura los bencenos paradisustituidos son más simétricos que los isómeros **orto** y **meta**, y por tanto se empaquetan mejor en los cristales y tienen puntos de fusión más elevados.

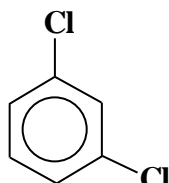
Los puntos de ebullición de muchos derivados dependen de sus momentos dipolares. Así, los diclorobencenos tienen puntos de ebullición que están en relación directa de sus momentos dipolares. El **p**-diclorobenceno es simétrico y tiene un momento dipolar cero y por lo tanto su punto de ebullición es el más bajo. El **m**-diclorobenceno tiene un momento dipolar pequeño por lo cual su punto de ebullición será un poco mayor que el anterior. Finalmente el **o**-diclorobenceno tiene un mayor momento dipolar y consecuentemente el mayor punto de ebullición.



o-diclorobenceno

P. eb. 181°C

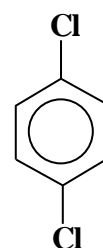
P. f. -17°C



m-diclorobenceno

P. eb. 173°C

P. f. -25°C



p-diclorobenceno

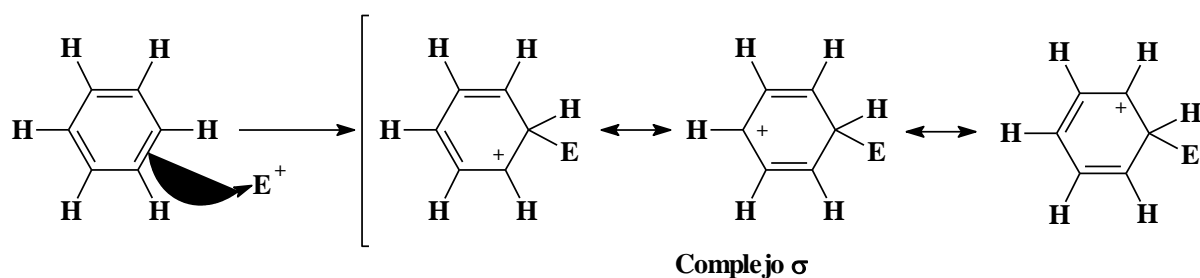
P. eb. 170°C

P. f. 74°C

El benceno y lo demás hidrocarburos aromáticos son ligeramente más densos que sus análogos no aromáticos, pero son menos densos que el agua. Así, los hidrocarburos aromáticos y sus derivados halogenados son insolubles en agua en general, aunque algunos de los derivados con grupos funcionales muy polares, como fenol, ácido benzóico, son moderadamente solubles.

Reacciones de los compuestos aromáticos.

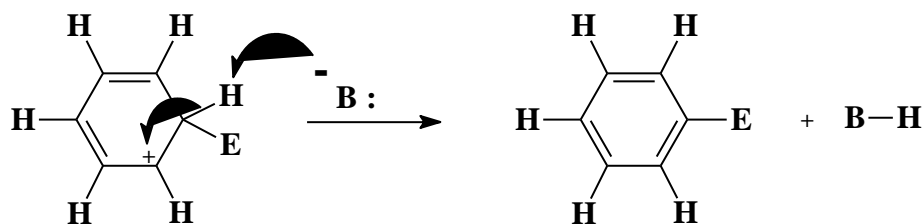
Como ya se ha indicado en la estructura del benceno, existen seis electrones situados en orbitales π lo cual se representa como una nube electrónica por encima y por debajo del plano de la molécula. Estos electrones, por efecto de la resonancia, tienen como misión mantener los núcleos de carbono unidos con mayor intensidad. Estos electrones π sin embargo, están más deslocalizados (más sueltos) que los electrones σ , por lo cual están más disponibles para sufrir el ataque de un reactivo que necesite electrones. Por todo ello, las reacciones típicas del anillo bencénico implican el actuar como una fuente de electrones, es decir, actúan como una base, y reaccionan con compuestos deficientes en electrones, es decir, con reactivos electrofílicos o ácidos. De igual forma que las reacciones típicas de los alquenos son las **adiciones electrofílicas**, las del anillo bencénico son de **sustitución electrofílica**.



Al reaccionar el anillo aromático con un electrofílico fuerte produce un carbocatión estabilizado por resonancia (Complejo σ), ya que el electrofílico está unido al anillo bencénico por un nuevo enlace σ .

Este complejo σ no es aromático debido a que el átomo de carbono unido al grupo electrofílico E presenta una hibridación sp^3 que interrumpe al anillo de orbitales p . Esta falta de aromaticidad contribuye a que el ataque electrofílico sea muy endotérmico, ya que supone pérdida de estabilidad aromática. El complejo σ recupera la estabilidad aromática ya sea por inversión del primer paso o bien por la pérdida de un protón del carbono tetraédrico, dando lugar a un producto de sustitución.

Esto se puede conseguir mediante una base que capture un protón, procediendo a la regeneración del anillo aromático.

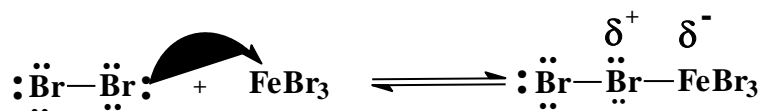


Si el complejo σ fuese atacado por un nucleófilo, el producto resultante de la adición no volvería a recuperar la estabilidad aromática del producto de partida. Ya que este mecanismo nos permite introducir grupos funcionales de forma directa en el anillo aromático, la *sustitución electrofílica aromática* constituye uno de los métodos más importantes para la síntesis de compuestos aromáticos.

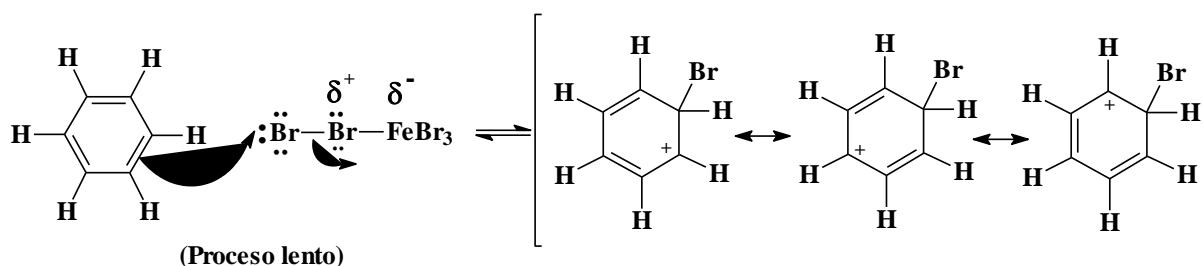
Veamos los principales casos:

Halogenación.

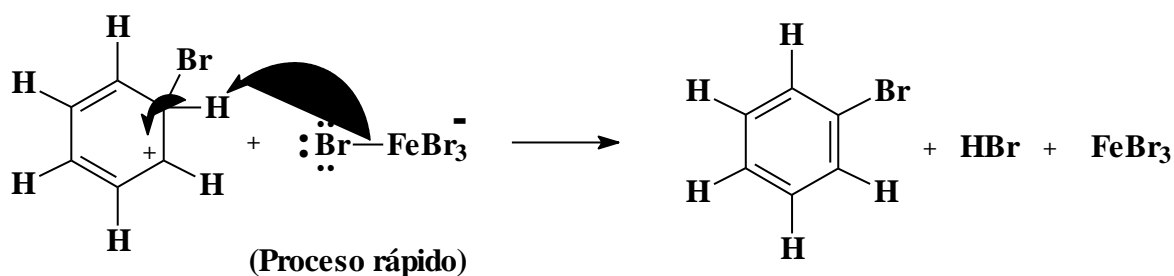
El benceno en condiciones normales es inerte en presencia de halógenos, ya que dichos compuestos no son los suficientemente electrófilos para romper el carácter aromático del benceno. No obstante los halógenos pueden activarse mediante el empleo de ácidos de Lewis como son los haluros de hierro (FeX_3) o de aluminio (AlX_3) al objeto de originar electrófilos más potentes. Así, por ejemplo, en la bromación, el bromo por si solo no es lo suficientemente electrofílico para reaccionar con el benceno, por lo cual dona un par de electrones al ácido de Lewis (FeBr_3). De esta manera se obtiene un intermediario más reactivo.



El ataque del benceno da lugar a la formación del complejo σ :

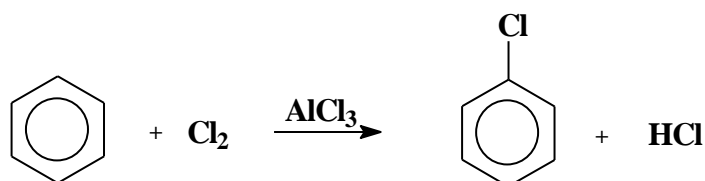


El BrF_4^- formado actúa como una base para arrancar un protón, regenerando el carácter aromático del compuesto y dando lugar a una molécula de HBr , regenerándose de nuevo el catalizador BrF_3 .

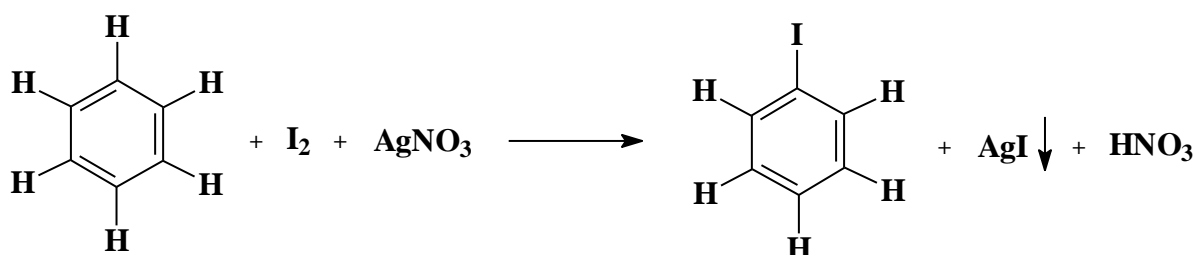


La velocidad de reacción está controlada por la formación del complejo σ . Hay que tener en cuenta que este paso es muy endotérmico debido a la pérdida de estabilidad aromática. El siguiente paso es exotérmico ya que se recupera la aromaticidad y además se desprende una molécula de HBr . El balance general de energía indica que la reacción es exotérmica liberándose 10,8 kcal/mol.

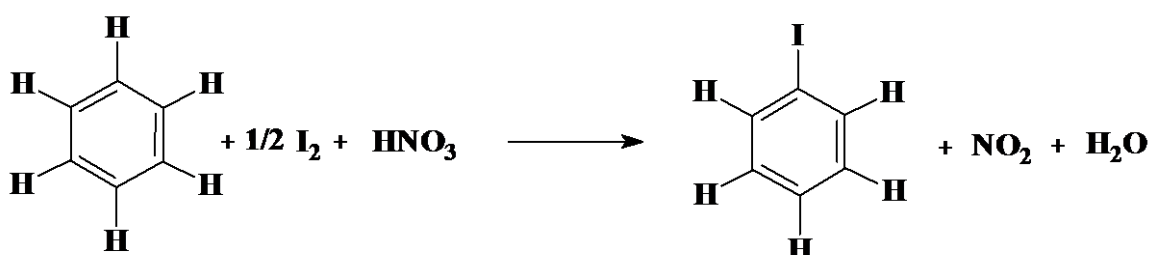
Al igual que sucede con la halogenación radicalaria de los alcanos, el carácter exotérmico de la halogenación aromática disminuye al descender a lo largo de la tabla periódica. Así, la fluoración es tan exotérmica que la reacción directa del benceno con flúor es explosiva. La cloración se lleva a cabo de manera muy similar a la bromación, utilizándose AlCl_3 como catalizador más frecuente.



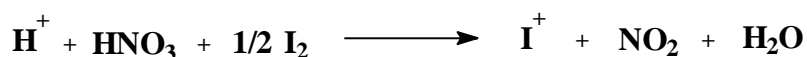
El proceso de yodación presenta una dificultad termodinámica que se puede evitar añadiendo una sal de plata (AgNO_3) a la mezcla de reacción, la cual activa el yodo y se elimina por precipitación.



Otro método consiste en convertir el yodo en ion yodonio (I^+) que es más reactivo, mediante la adición de un oxidante ácido, como el HNO_3 que más que como catalizador actúa como agente oxidante, puesto que se consume durante la reacción.

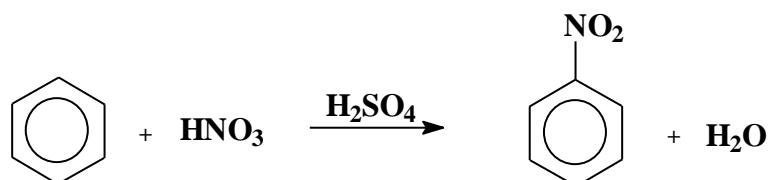


El ion yodonio se forma por oxidación del yodo con el HNO_3

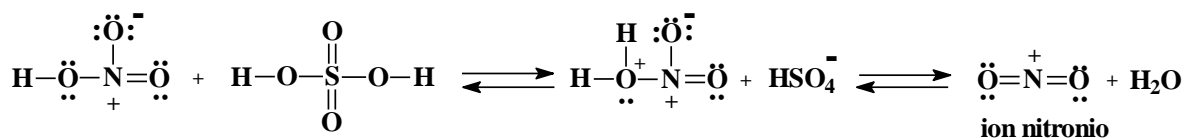


Nitración.

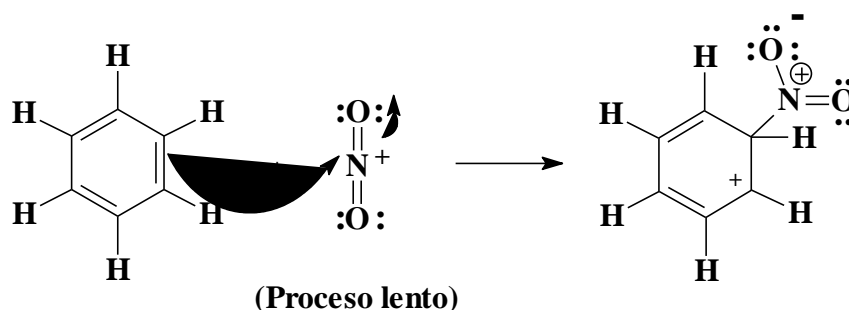
El benceno reacciona con ácido nítrico concentrado y caliente dando nitrobenceno de forma lenta. Ahora bien este proceso tiene el inconveniente de que la mezcla caliente de ácido nítrico concentrado en contacto con cualquier material oxidable, puede explotar durante el calentamiento. Debido a que el nitrógeno en el grupo nitrato del HNO_3 no tiene poder electrófilo, debe ser activado de alguna manera. Ello se consigue mediante la adición de ácido sulfúrico que actúa como catalizador permitiendo que la nitración se lleve a cabo más rápidamente y a temperaturas más bajas.



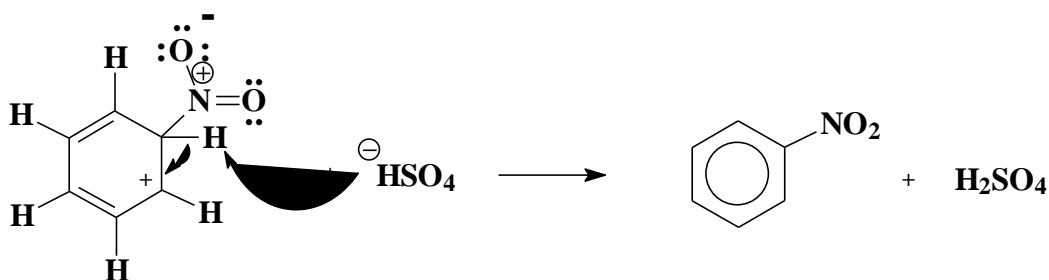
El ácido sulfúrico reacciona con el ácido nítrico formando el **ion nitronio** (NO_2^+) que es un electrófilo fuerte. Este mecanismo es semejante a otros mecanismos de deshidratación catalizados por el ácido sulfúrico. Así, en una primera etapa el ácido sulfúrico protona al grupo hidroxilo del ácido nítrico.



En una segunda etapa el ion nitronio reacciona con el benceno.



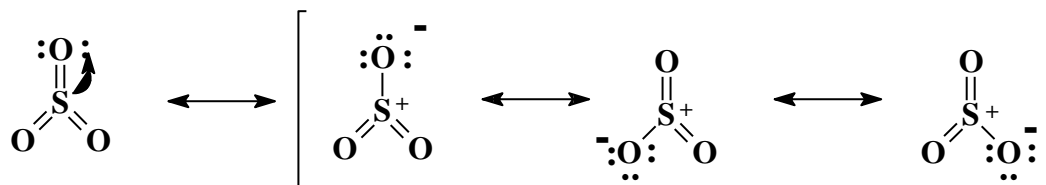
En la siguiente etapa se produce la pérdida de un protón para dar lugar al nitrobenceno.



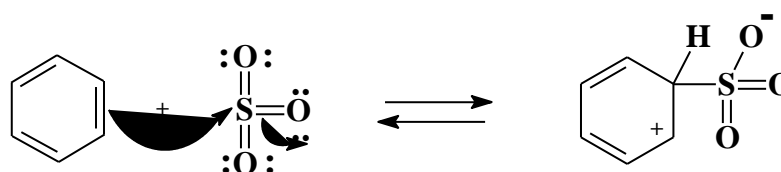
Sulfonación.-

El ácido sulfúrico concentrado no reacciona con el benceno a temperatura ambiente. Sin embargo, una forma más reactiva, llamada **ácido sulfúrico fumante** y que consiste en una solución al 7% de SO_3 en H_2SO_4 , da lugar a un ataque electrófilo por parte del SO_3 . Este SO_3 es el anhídrido del H_2SO_4 , lo cual significa que al agregar agua

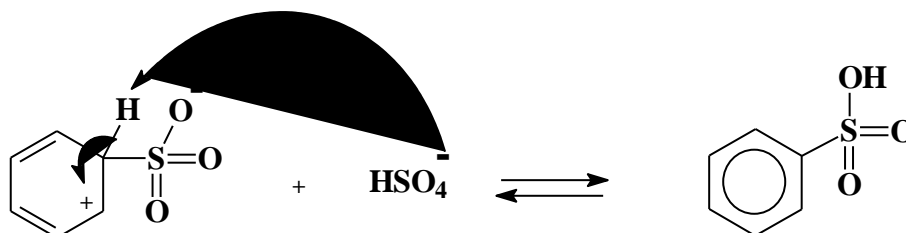
al SO_3 se produce H_2SO_4 . El SO_3 es un electrófilo fuerte, en el que los tres enlaces sulfonilo ($\text{S}=\text{O}$) atraen la densidad electrónica y la alejan del átomo de azufre.



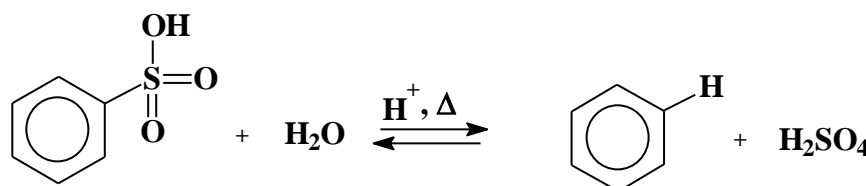
El benceno realiza el ataque al electrófilo (SO_3) para formar el complejo σ :



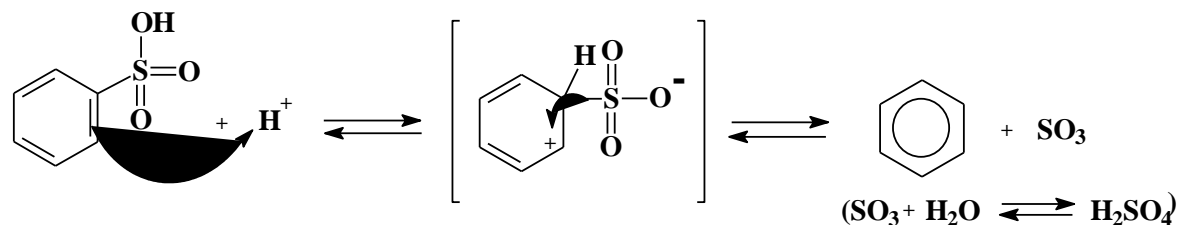
La pérdida de un protón en el carbono con hibridación sp^3 y la reprotonación dará lugar al ácido bencenosulfónico



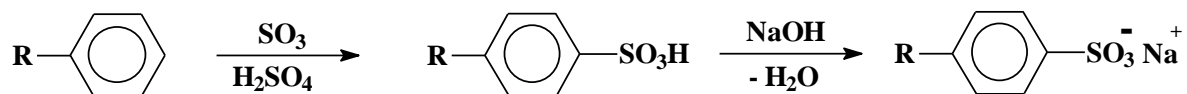
Esta reacción es aproximadamente termoneutra; da lugar a un equilibrio que se puede desplazar hacia los productos de partida si se va eliminando el SO_3 con agua para dar el H_2SO_4 , que es un proceso muy exotérmico. En la práctica basta calentar el ácido bencenosulfónico con H_2SO_4 acuoso para que revierta el proceso. Normalmente se emplea el vapor como fuente de agua y calor para el proceso contrario que recibe el nombre de **desulfonación**.



La desulfonación sigue el mismo mecanismo que la sulfonación, pero con el orden en sentido contrario. Así, se agrega un protón a un carbono del anillo para formar un complejo σ y a continuación la pérdida del SO_3 da el anillo aromático no sustituido.

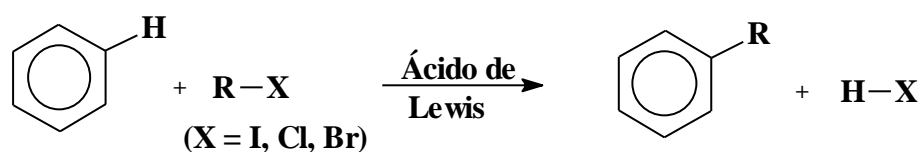


La sulfonación reversible tiene utilidad en aplicaciones sintéticas de la sustitución electrofílica aromática, debido a que el sustituyente ácido sulfónico puede utilizarse como grupo protector para dirigir la sustitución. Los ácidos bencenosulfónicos se utilizan en la preparación de detergentes.



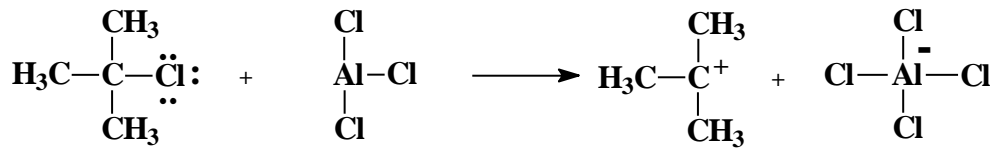
Alquilación de Friedel-Crafts.

Ninguna de las reacciones de sustitución que hemos visto hasta ahora implicaba la formación de enlaces carbono-carbono. Esto podría ser posible utilizando benceno en presencia de un electrófilo carbonado que sea lo suficientemente fuerte. Los carbocationes son quizás los electrófilos más importantes que son capaces de sustituir anillos aromáticos, dando lugar a la formación de un nuevo enlace carbono-carbono. En presencia de ácidos de Lewis que se utilizan como catalizadores, como el AlCl_3 ó el FeCl_3 , se encontró que los haluros de alquilo reaccionaban con el benceno dando alquilbencenos. Esta reacción se denomina **alquilación de Friedel-Crafts**.

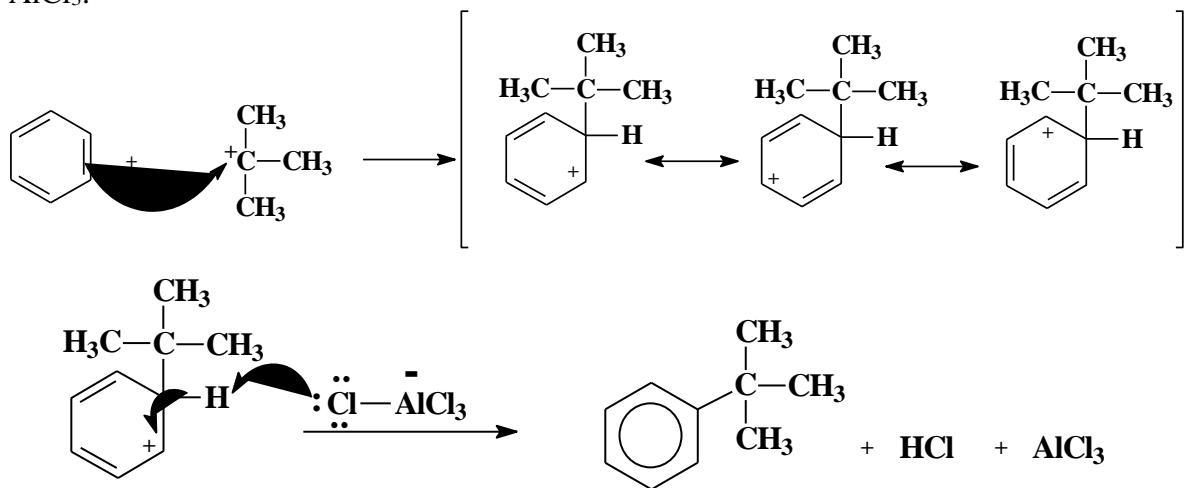


Este proceso de alquilación es una *sustitución electrofílica aromática* típica.

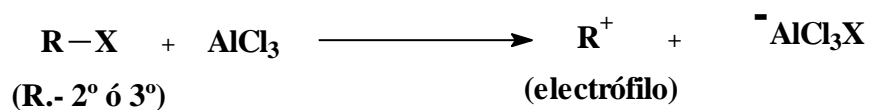
El proceso que tiene lugar es el siguiente:



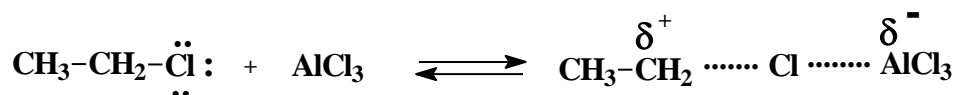
El catión terc-butilo reacciona con el benceno para formar el correspondiente complejo σ . La pérdida de un protón nos dará el producto terc-butil benceno, regenerándose el AlCl_3 .

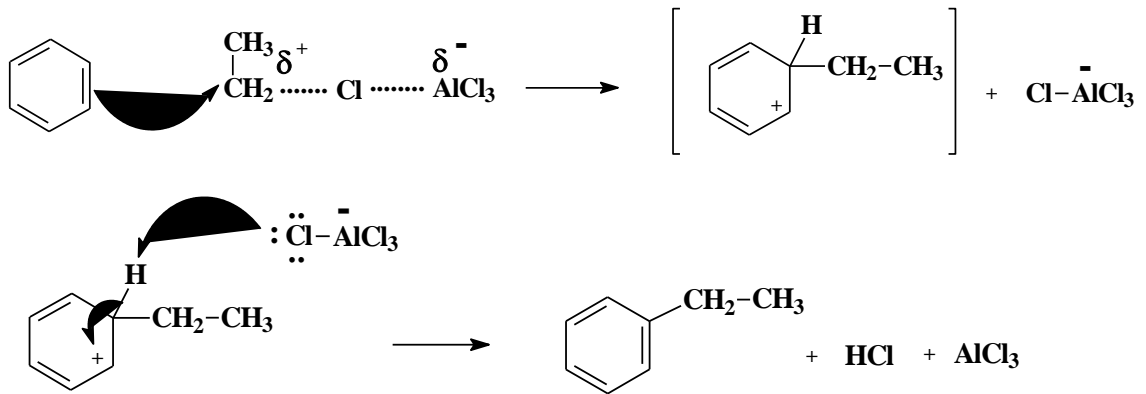


La alquilación de Friedel-Crafts se emplea con una amplia variedad de haluros secundarios y terciarios, donde se supone que el electrófilo reaccionante es el carbocatión.



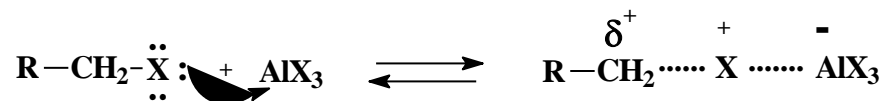
Con haluros de alquilo primarios, el carbocatión primario que se forma es demasiado inestable. El electrófilo real se cree que es un complejo de cloruro de aluminio con el haluro de alquilo. En este complejo el enlace carbono-carbono se debilita y hay una carga positiva considerable sobre el átomo de carbono.



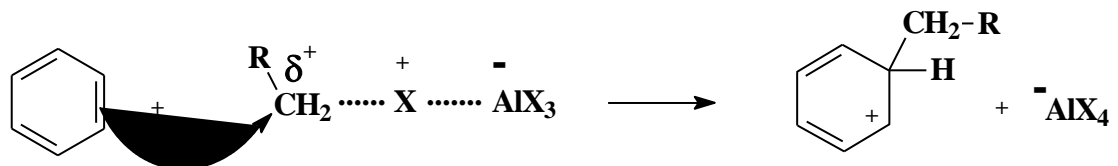


Podemos resumir pues, que el mecanismo de la alquilación consiste en el siguiente proceso en etapas:

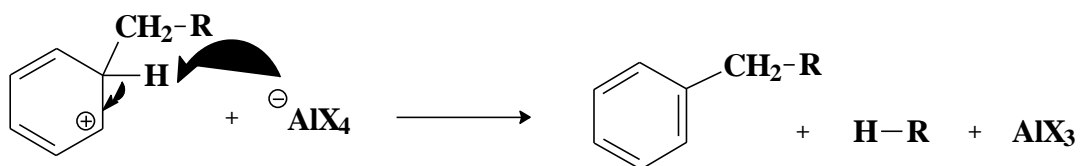
Etapa 1.- Activación del haluro.



Etapa 2.- Ataque electrofílico.



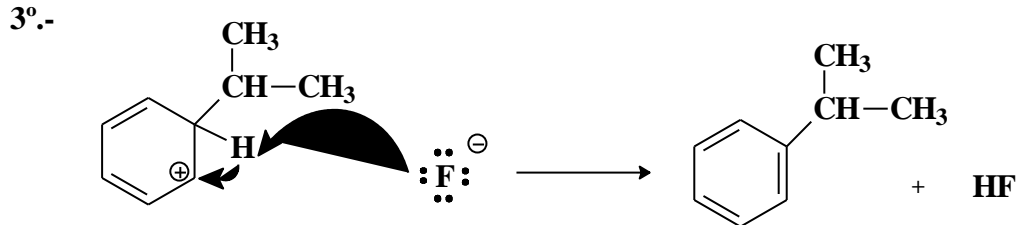
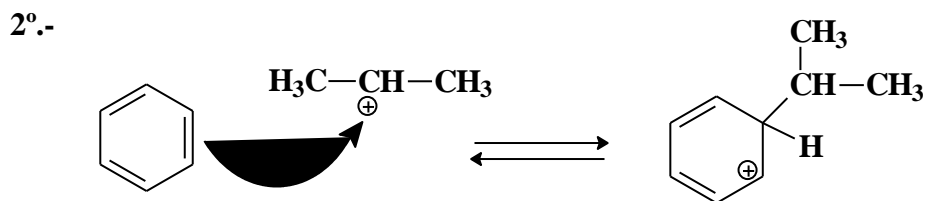
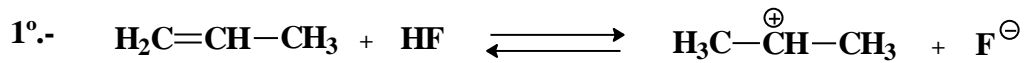
Etapa 3.- Pérdida del protón.



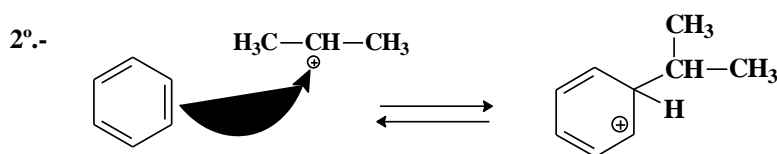
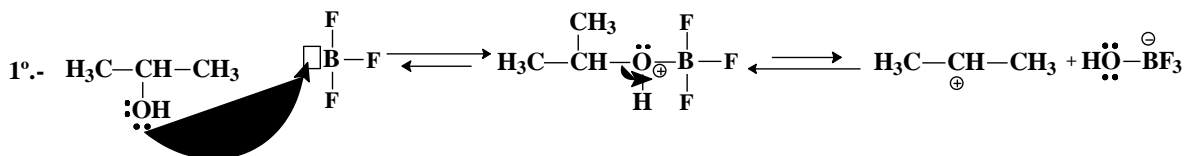
Se pueden llevar a cabo alquilaciones de Friedel-Crafts utilizando otras fuentes de carbocationes. Con frecuencia se suelen emplear dos métodos:

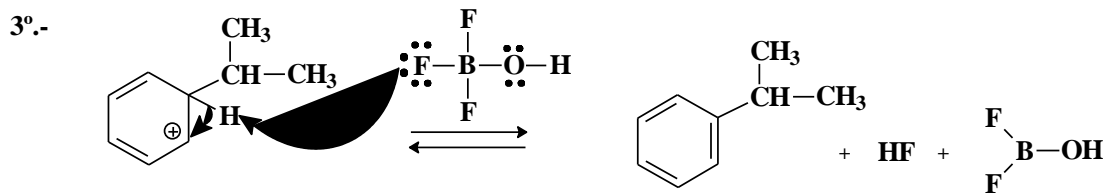
- 1.- Protonación de alquenos.
- 2.- Tratamiento de alcoholes con BF_3 .

El primer procedimiento consiste en protonar los alquenos con HF para originar los carbocationes. El ion fluoruro resultante es un nucleófilo débil y no ataca inmediatamente al carbocatión. Si el benceno (o un derivado activado del mismo) está presente, se lleva a cabo la sustitución electrofílica. Se sigue la regla de Markovnikov en el paso de la protonación del alqueno; de esta forma se obtiene el carbocatión más estable que alquile al anillo aromático. Un ejemplo de este proceso sería:



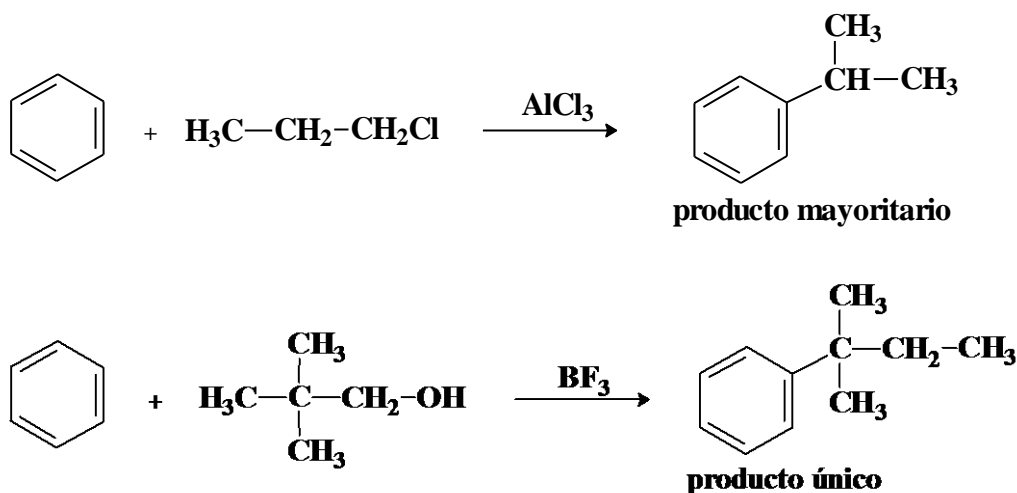
Los alcoholes son otra fuente de carbocationes para la alquilación de Friedel-Crafts. Los alcoholes pueden formar carbocationes cuando se les trata con BF_3 . El carbocatión resultante reacciona con el benceno o un derivado activado, llevándose a cabo la sustitución. El proceso tiene lugar según el mecanismo que se señala a continuación:



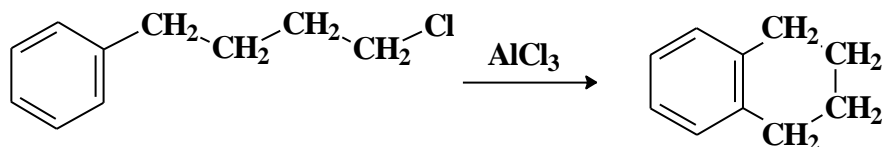


En este caso el compuesto que se utiliza para formar carbocationes (BF_3) se consume durante el proceso de reacción y no se regenera, se dice entonces que la reacción en lugar de estar catalizada, esta “*promovida*” por el BF_3 , del cual se necesita un equivalente.

De acuerdo con todos estos mecanismos que transcurren con carbocationes como intermedios de reacción es de esperar que la *alquilación de Friedel-Crafts* tenga lugar a través de los mecanismos de transposición característicos de las reacciones en las que intervienen carbocationes.

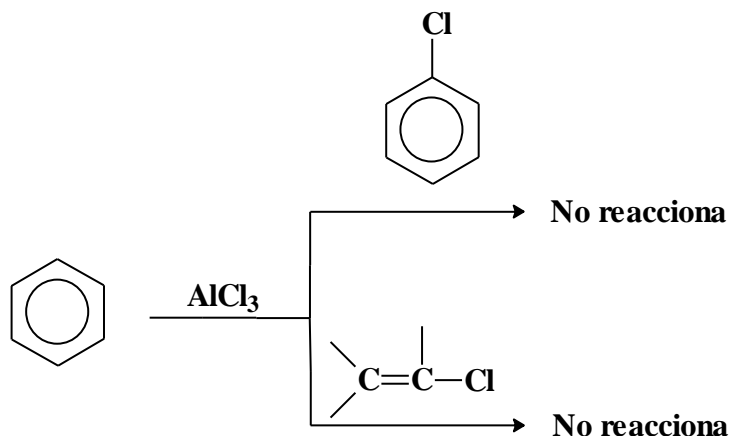


Se pueden utilizar alquilaciones de Friedel-Crafts intramoleculares con el objetivo de formar un nuevo anillo con el núcleo bencénico.

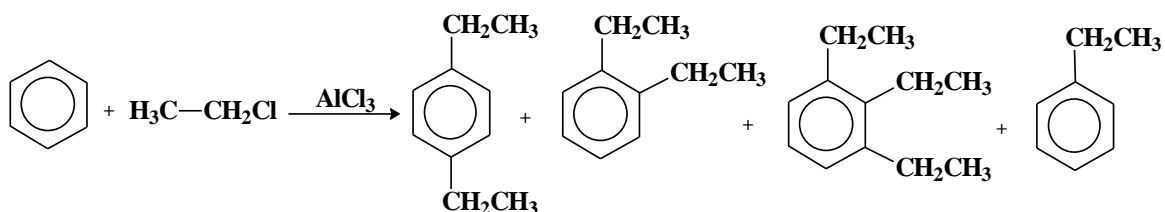


A pesar de todo ello, existen una serie de limitaciones que representan restricciones al empleo de este método y que podemos resumir en:

1.- Los haluros de arilo y de vinilo no se pueden utilizar como componente halogenado de la reacción de alquilación, debido a que no forman carbocationes con suficiente rapidez.



2.- A menudo se producen alquilaciones sucesivas (polialquilaciones). Los grupos alquilo son grupos que liberan electrones y una vez que uno se introduce en el anillo bencénico activa el anillo favoreciendo que se produzcan más sustituciones.

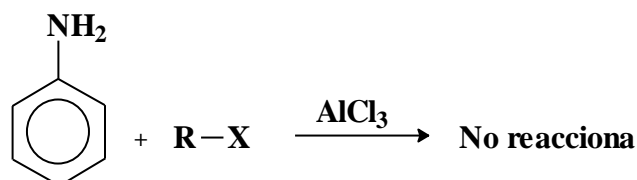
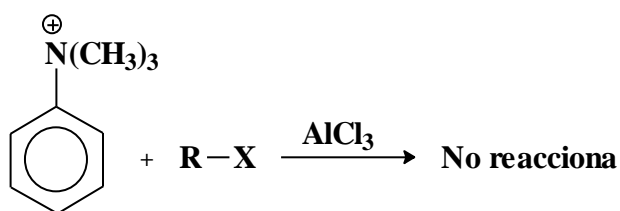
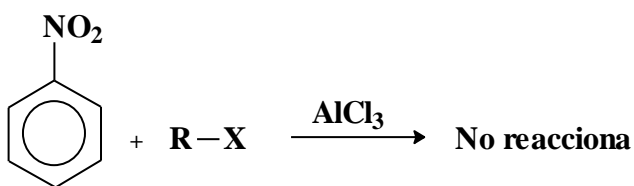


Este problema se puede evitar empleando exceso de benceno (una relación de benceno/cloruro de etilo de 50:1). De este manera la concentración del etilbenceno siempre es baja y es más probable que el electrófilo reaccione con el benceno que con el etilbenceno. El producto resultante, se separa por destilación del exceso de benceno. Este es un método industrial que se utiliza con frecuencia, ya que puede emplearse destilación continua para reciclar el benceno en exceso.

3.- Cuando el carbocatión formado a partir del haluro de alquilo, alqueno o alcohol puede sufrir un rearrreglo para estabilizarse, entonces este se llevara a cabo, y en consecuencia el producto principal que se obtiene como consecuencia de la reacción

es generalmente el que corresponde al carbocatión más estable.

4.- Las reacciones de Friedel y Crafts sólo se llevan a cabo con benceno, halobencenos o derivados activados del benceno; no se efectúan con sistemas muy desactivados como el nitrobenceno, ácido benceno sulfónico, fenilcetonas o grupos que atraigan electrones con más intensidad que un halógeno, ya que provocan que el anillo aromático sea deficiente en electrones y no se lleva a cabo la *sustitución electrofílica aromática* por medio de un carbocatión o de un electrófilo semejante, como es el caso de los grupos: - NH₂; - NHR y - NR₂, debido



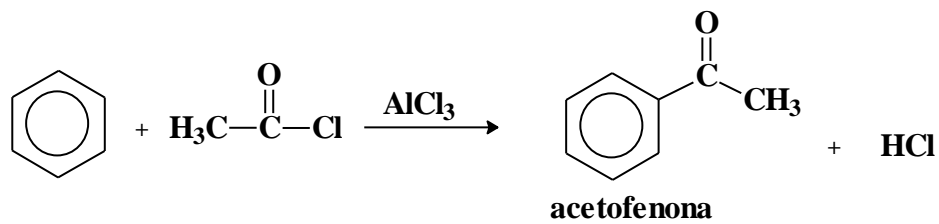
Debido a todos estos inconvenientes, se necesita de un método de alquilación más selectivo. Ello se consigue mediante el proceso de *acilación de Friedel-Crafts.*, que consiste en introducir un solo grupo sin peligro de polialquilación o de rearreglo.

Acilación de Friedel y Crafts.

Un grupo carbonilo con un grupo alquilo unido a él se denomina grupo acilo. Un cloruro de acilo podemos considerarlo como un grupo acilo, enlazado con un átomo de cloro, formando un cloruro de ácido. En presencia del AlCl₃, un cloruro de acilo reacciona con benceno o un derivado activo del benceno para dar una fenil-cetona (un *acilbenceno*).

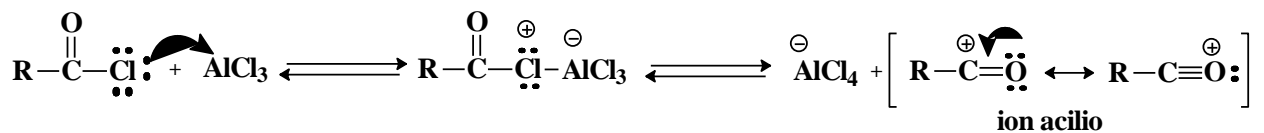


Esta reacción que se denomina *acilación de Friedel y Crafts*, es similar a la reacción de alquilación, excepto en que el reactivo es un cloruro de acilo, en lugar de un cloruro (haluro) de alquilo y se obtiene un acilbenceno en lugar de un alquilbenceno.



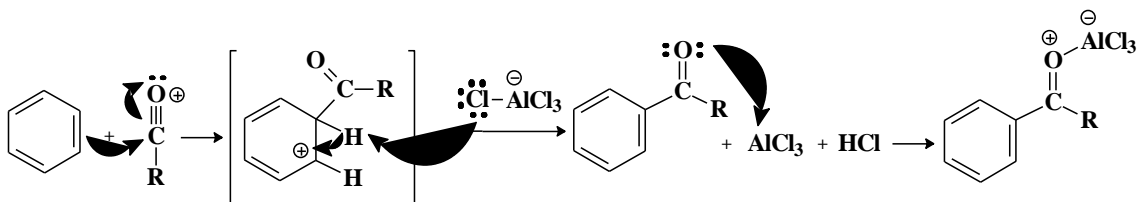
En esencia el mecanismo de la acilación se asemeja al de la alquilación, excepto en que el grupo carbonilo ayuda a estabilizar los intermediarios catiónicos. Tiene lugar en las siguientes etapas:

1.- El haluro de acilo forma un complejo con el AlCl_3 .



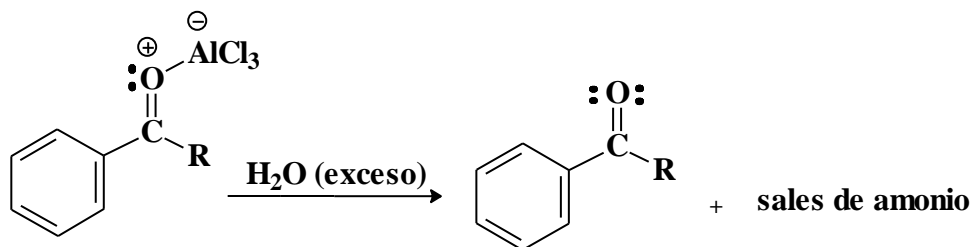
La ruptura del complejo origina el *ion acilio* estabilizado por resonancia y que además es un electrófilo potente.

2.- El benceno o algún derivado activado reacciona con el ion acilio para formar el acilbenceno.

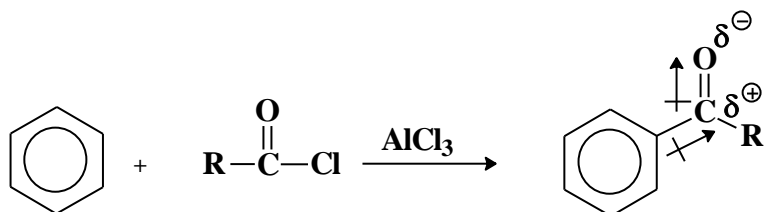


Se forma acilbenceno (cetona) que forma un complejo con el AlCl_3 debido al carácter básico del grupo carbonilo.

3.- Agregando agua se hidroliza el complejo, dando el acilbenceno libre.



Una de las características más atractivas de la *acilación de Friedel-Crafts* es la desactivación del producto con respecto a la sustitución (alquilación). El acilbenceno resultante tiene un grupo carbonilo (grupo desactivante) unido al anillo aromático. Como las reacciones de Friedel-Crafts no se llevan a cabo en anillos muy desactivados, la *acilación* se detiene después de una sola sustitución.



De esta manera, la acilación elimina dos de las limitaciones de la alquilación.

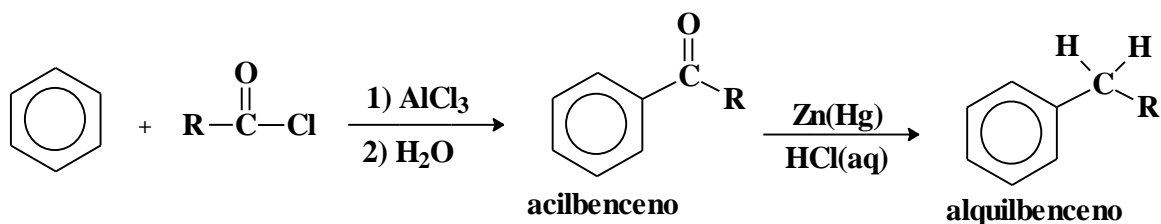
- Se estabiliza el ion acilio de modo que no se producen rearrreglos.
- Se desactiva el acilbenceno resultante de forma que no se producen reacciones posteriores.

Sin embargo, al igual que la alquilación, la acilación no se puede efectuar con anillos aromáticos muy desactivados.

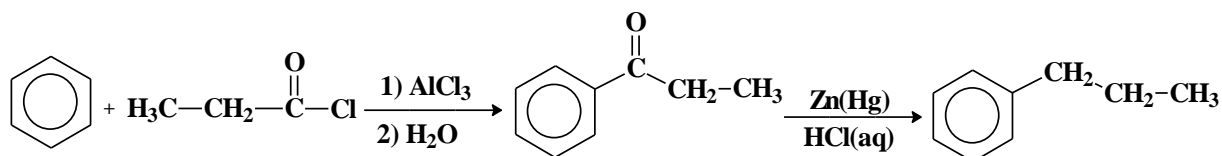
Síntesis de alquilbencenos.

Para poder sintetizar aquellos alquilbencenos que no se pueden obtener mediante la alquilación de Friedel-Crafts, se procede primero mediante la acilación de Friedel-Crafts con el fin de obtener el acilbenceno, que se reduce posteriormente a alquilbenceno

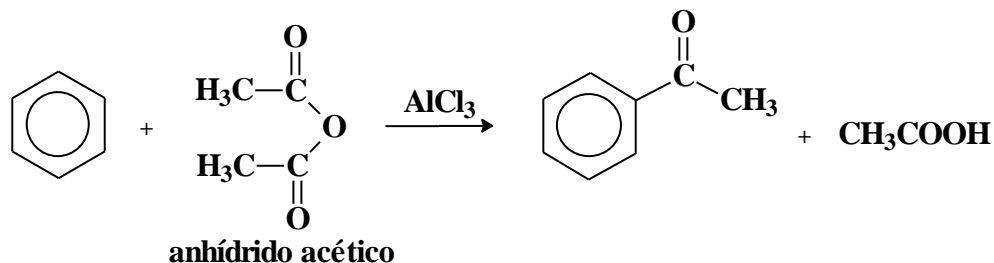
mediante tratamiento con HCl y amalgama de Zinc (Zinc tratado con sales de mercurio) proceso que se conoce con el nombre de *reducción de Clemmensen*.



Así, por ejemplo, para obtener el propilbenceno no podemos utilizar la alquilación de Friedel-Crafts porque se producirá un rearrreglo. Para ello se hace reaccionar el benceno con el cloruro de n-propanoilo según el siguiente esquema:

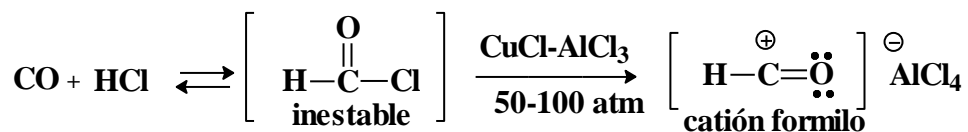


Los ácidos carboxílicos y los anhídridos de ácido también se pueden utilizar como agentes acilantes en las reacciones de Friedel-Crafts.

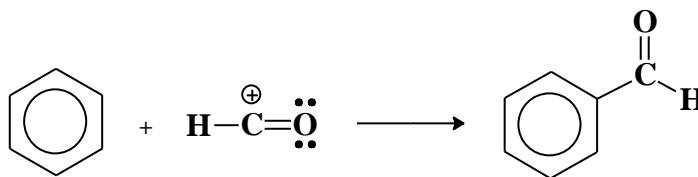


Sin embargo, el grupo formilo no se puede agregar al benceno mediante acilación de Friedel-Crafts típica, debido a que el reactivo que se necesita, el cloruro de formilo, es inestable y no se puede emplear por lo tanto como reactivo.

El proceso de formilación del anillo aromático se lleva a cabo empleando una mezcla de HCl y CO a presión elevada (50-100 atm) y utilizando como catalizador una mezcla CuCl-AlCl₃. De esta manera se genera el catión formilo.



La subsiguiente reacción con benceno permitirá obtener el benzaldehído.



Esta reacción se llama de *Gattermann-Koch*, la cual se utiliza en gran escala en la industria para la síntesis de aldehídos.

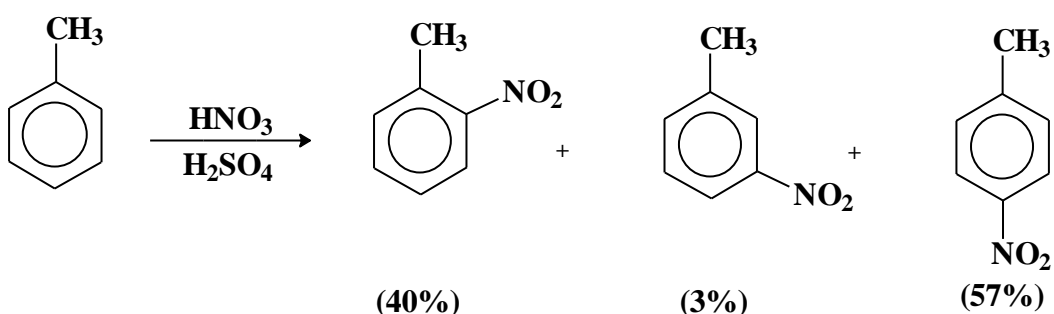
POLISUSTITUCIÓN. EFECTOS DE ORIENTACIÓN EN LAS SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS.

Sustituyentes activantes. Orientadores orto-para.

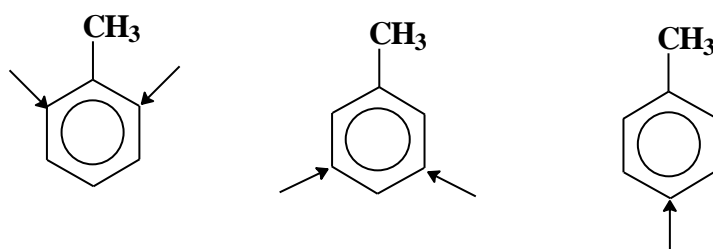
En el estudio que hemos realizado hasta aquí, hemos utilizado siempre el benceno como sustrato para los procesos de sustitución electrofílica aromática. Cuando tratamos de sintetizar compuestos aromáticos más complicados se necesita considerar que efecto podría la presencia de otros sustituyentes sobre el anillo aromático cuando tiene lugar la reacción de sustitución.

Así, si consideramos el proceso de nitración del metilbenceno (tolueno), en esencia el procedimiento es en todo similar al que ya vimos de la nitración del benceno, pero, sin embargo, se observan algunas diferencias:

- 1.- El tolueno reacciona más rápidamente que el benceno (unas 25 veces más rápido) bajo las mismas condiciones. Se suele señalar en este caso que el tolueno está “*activado*” hacia la sustitución electrofílica aromática, y que el grupo metilo es un “*grupo activante*”.
- 2.- La nitración del tolueno origina una mezcla de tres productos, siendo mayoritarios los compuestos sustituidos en las posiciones orto y para. Entonces decimos que el grupo metilo es un orientador *orto-para*.

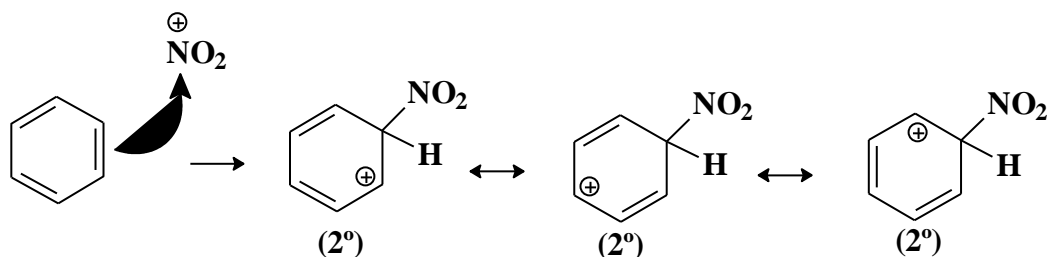


Las relaciones de los productos resultantes indican que la orientación de las sustituciones no se produce al azar. Si cada posición fuese igualmente reactiva hacia la sustitución se obtendrían cantidades iguales de los sustituyentes *orto* y *meta*, y la mitad de la sustitución en *para*, es decir, 40 % orto, 40% meta y 20% para. Estas previsiones se realizan considerando que hay dos posiciones orto, dos posiciones meta y una sola posición para.



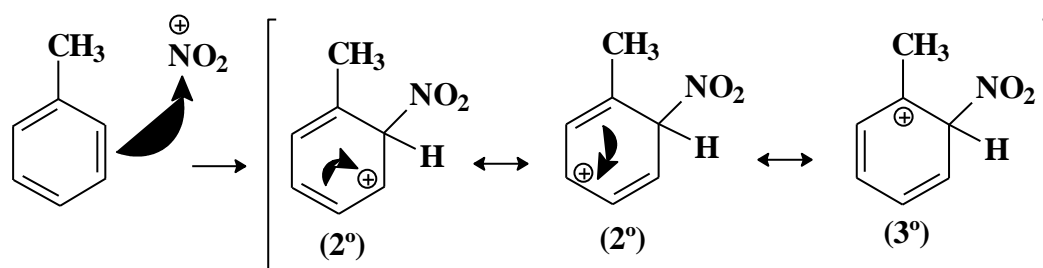
Como ya indicamos anteriormente el paso determinante de la velocidad para la sustitución electrofílica aromática es el paso que corresponde a la formación del complejo σ , que es también el paso donde el electrófilo se une al anillo, determinando el tipo de sustitución.

Cuando el benceno reacciona con el ion nitronio, el complejo σ resultante tiene la carga positiva distribuido sobre tres átomos de carbono secundarios.

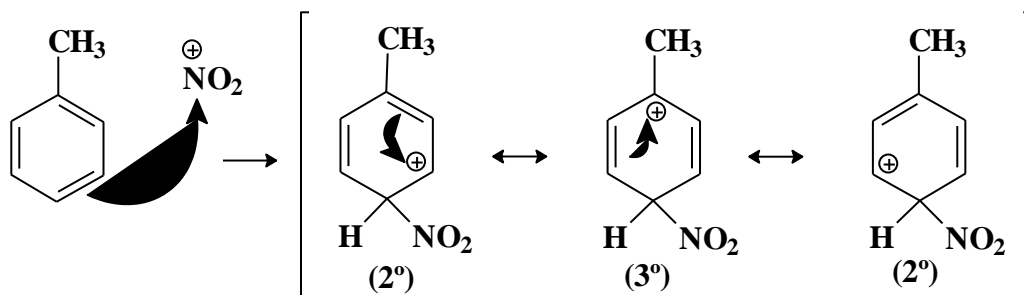


Realizando el mismo planteamiento para el caso del tolueno, tendremos:

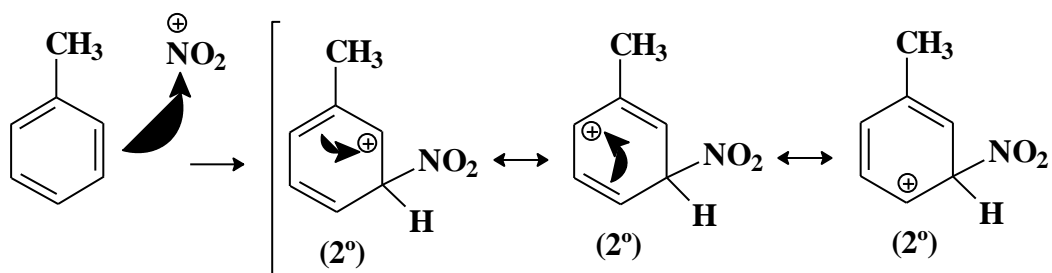
-ataque en posición *orto*.



- ataque en posición *para*.



- ataque en posición *meta*.



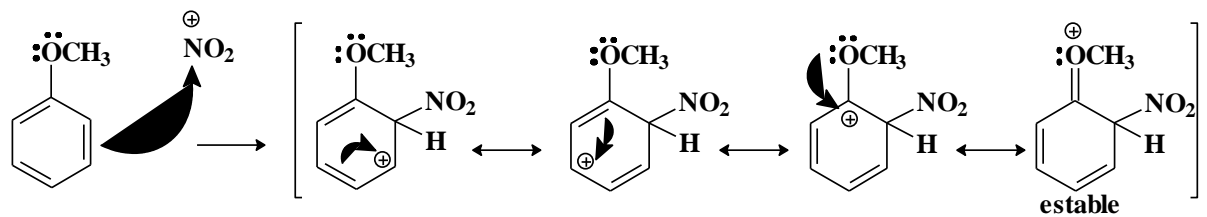
Si comparamos los complejos σ en los tres casos se puede observar que la nitración en posición *orto* y *para* del tolueno, dicho complejo tiene estructuras de resonancia con carbocatión terciario, mientras que en el caso de la nitración en posición *meta*, el complejo σ presenta una carga positiva que se deslocaliza entre carbonos secundarios y nunca sobre uno terciario. Por lo tanto, al ser el carbocatión terciario más estable el tolueno se sustituirá preferentemente en dichas posiciones.

El efecto del grupo metilo en el caso del tolueno, es estabilizar el complejo σ intermedio y el estado de transición determinante de la velocidad de reacción que conduce a su formación. En general, los alquilbencenos sufren sustitución electrofílica aromática con mayor rapidez que el benceno y los productos mayoritarios son los que resultan sustituidos en las posiciones *orto* y *para*. Se dice entonces que el grupo alquilo

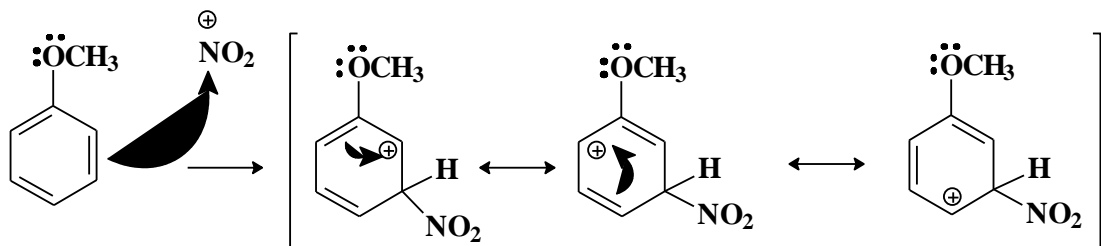
la formación de un enlace π en una de las estructuras resonantes. Así, en el caso del anisol los resultados observados son:

En lo que respecta a la orientación del grupo entrante se observa un comportamiento similar al de los grupos alquilo, como se comprueba al analizar las estructuras resonantes en cada caso.

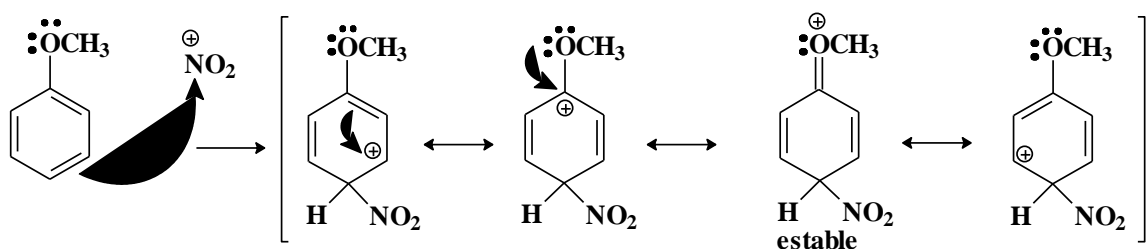
- ataque en posición *orto*



- ataque en posición *meta*.



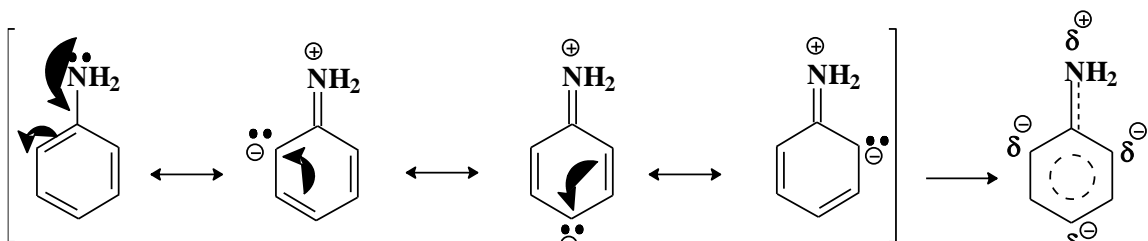
- ataque en posición *para*.



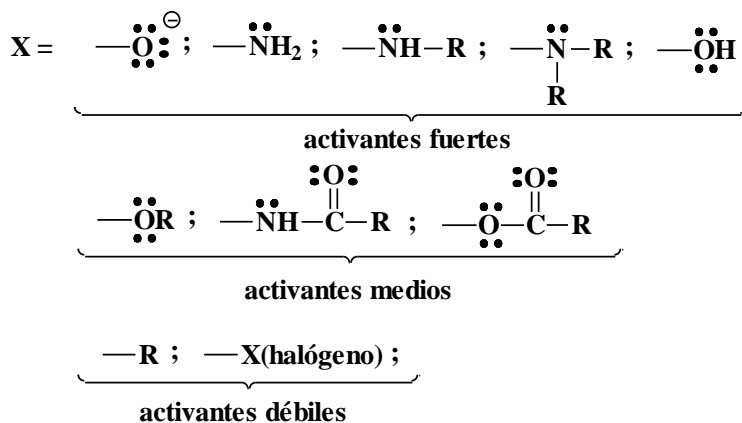
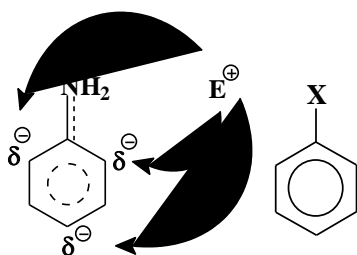
Como se puede observar esta estabilización por resonancia viene dada por la formación de un enlace π entre el grupo sustituyente $-\text{OCH}_3$ y el anillo. Un grupo metoxi es un activante muy fuerte y el anisol se broma rápidamente en agua sin necesidad de catalizador.

Un proceso similar experimenta el grupo $-\text{NH}_2$ de la anilina. Muchos sustituyentes con pares de electrones aislados (no enlazantes) pueden dar estabilización por resonancia en el complejo σ .

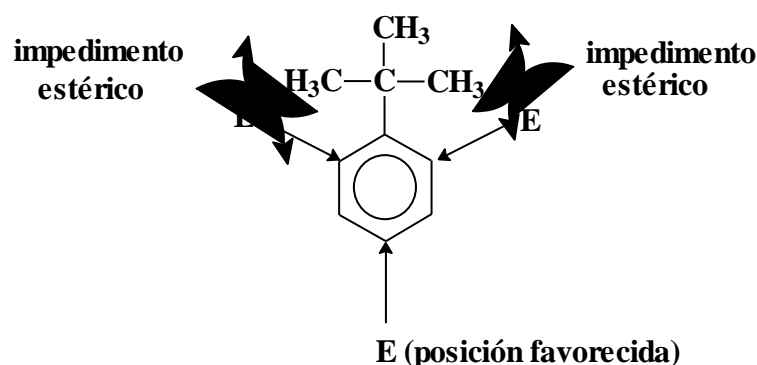
Resumiendo podemos decir que los sustituyentes que orientan en *orto-para* suministran electrones (densidad electrónica) al anillo y las posiciones orto y para se convierten en centros de densidad electrónica negativa alta. Así, en el caso de la anilina tendremos:



De acuerdo con esto, entonces el electrófilo E^{\oplus} elegirá atacar sobre las posiciones del anillo que presentan una densidad electrónica negativa mayor.

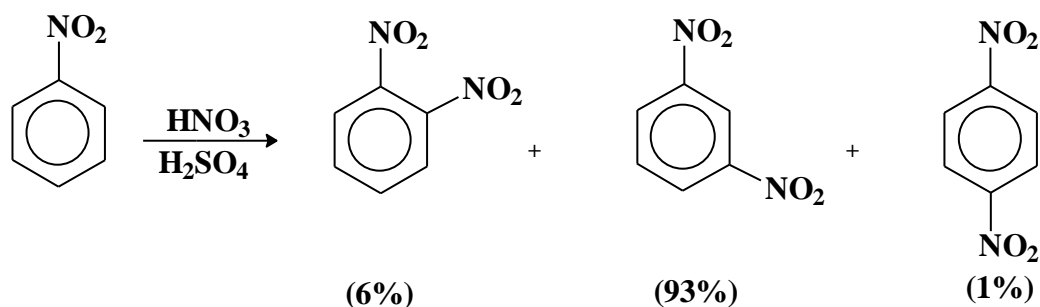


Otro aspecto a tener en cuenta al considerar la orientación del segundo grupo sustituyente sobre el anillo aromático, es que si el grupo que está sobre el anillo es muy voluminoso protegerá las posiciones en *orto* por efecto de impedimento estérico y en consecuencia favorecerá preferentemente la sustitución en la posición *para*. Así, por ejemplo en el caso del *tert*-butil benceno el grupo *tert*-butilo que es un orientador orto y para, pero es muy voluminoso por lo cual un segundo grupo sustituirá preferentemente en posición para.



Sustituyentes desactivantes: orientadores meta.

Cuando se realiza un estudio de la reactividad del nitrobenceno se encuentra que se trata de un compuesto bastante menos reactivo que el benceno, en lo que se refiere a la sustitución electrofílica aromática. Asimismo cuando se procede a introducir un segundo grupo en el anillo aromático se observa que el producto mayoritario es el que sustituye el segundo grupo en posición *meta*.

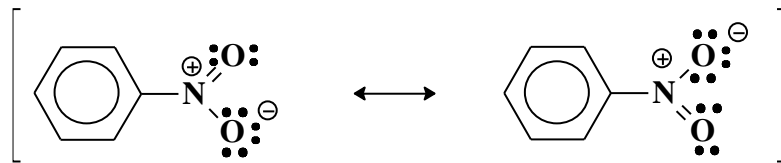


Para justificar estos resultados hay que tener en cuenta que un grupo donador de electrones activa principalmente en las posiciones orto y para, por lo tanto, un sustituyente

que atrae electrones como es el caso del grupo nitro, desactivará principalmente estas posiciones.

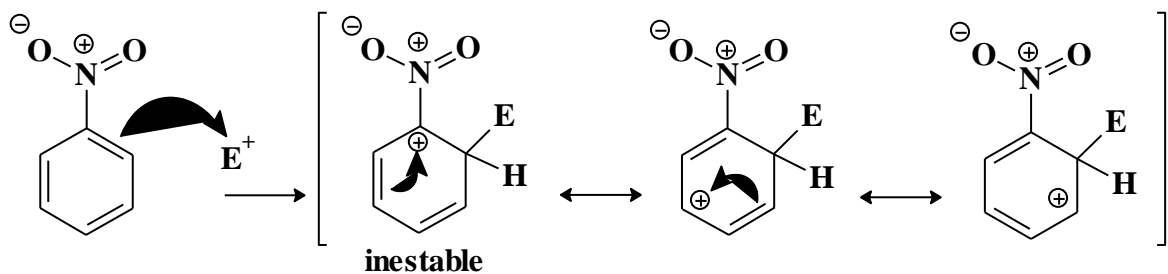
Esta desactivación selectiva deja las posiciones *meta* como las más reactivas y se observa entonces sustitución meta en los productos. Al igual que hicimos anteriormente se puede demostrar que el grupo nitro es un grupo desactivante fuerte teniendo en cuenta sus estructuras resonantes.

El nitrógeno, que tiene una carga positiva en este grupo, atrae por inducción la densidad electrónica del grupo al que está enlazado, en este caso del grupo aromático. El resultado es que este anillo es menos nucleófilo que el benceno y por lo tanto, está desactivado cuando reacciona con electrófilos.

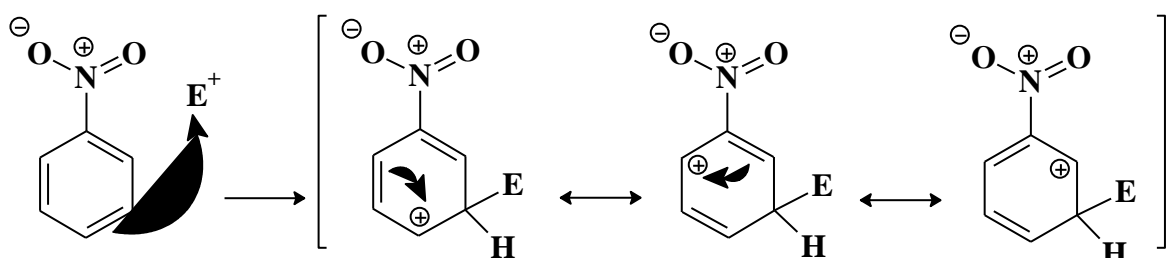


Asimismo para explicar la orientación en meta también recurrimos a las formas resonantes.

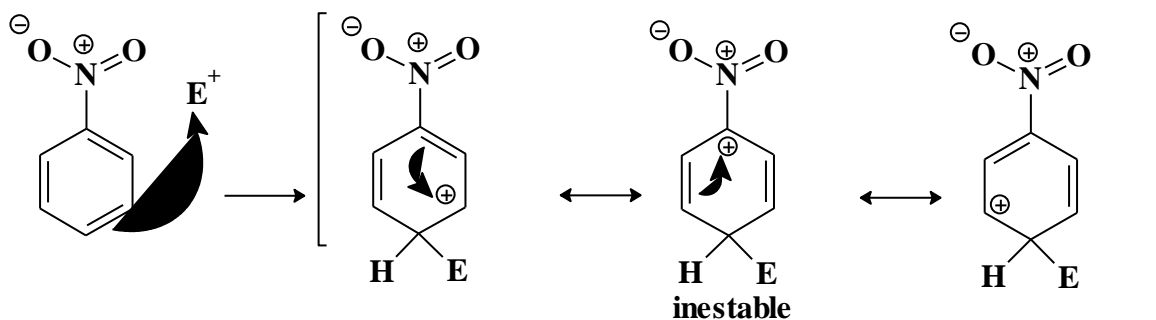
- ataque en posición orto.



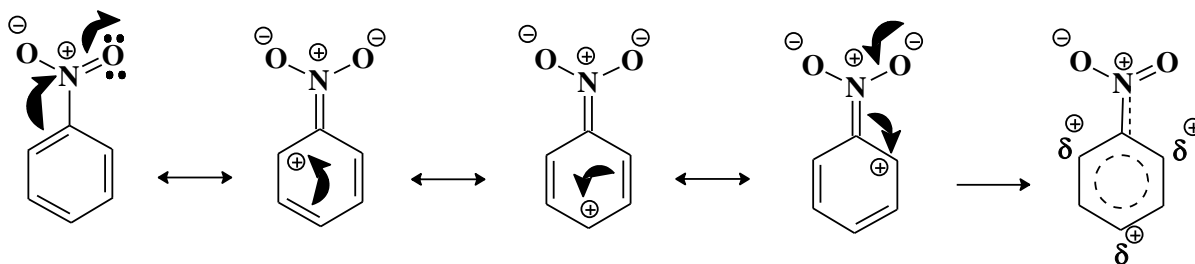
- ataque en posición meta.



- ataque en posición para.

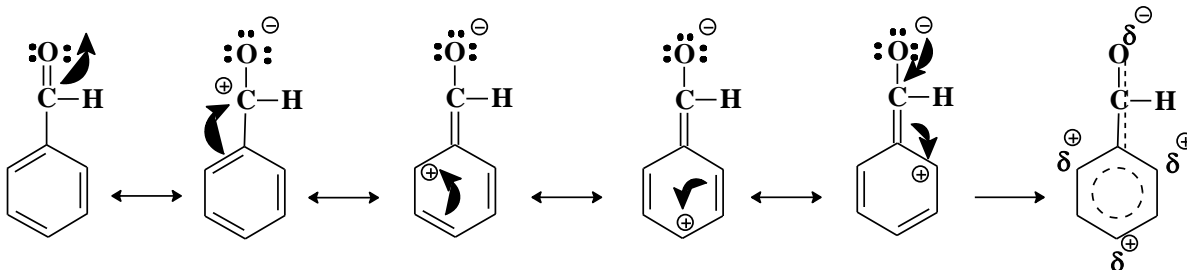


En el complejo σ que corresponde a la sustitución meta, el carbono enlazado con el grupo nitro no comparte la carga positiva del anillo. Al estar las cargas positivas más alejadas la situación es más estable.

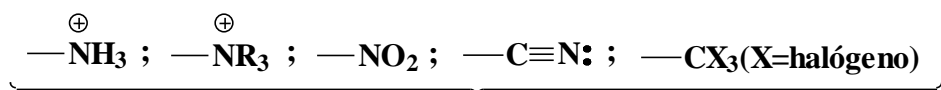


Como se puede observar el electrófilo queda inhabilitado para el ataque en las posiciones orto y para, por lo cual concluimos que el nitrobenzeno sustituirá principalmente en la posición meta y decimos que el grupo nitro es un *desactivante y orientador meta*.

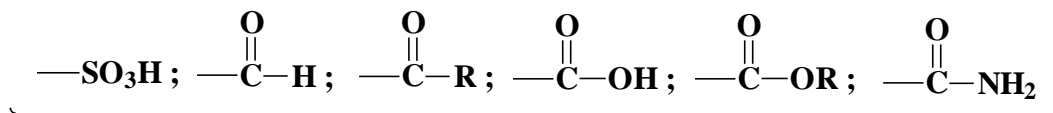
Lo mismo le sucede al benzaldehído:



El carácter desactivante de los grupos que orientan en posición meta se señalan en la siguiente tabla:

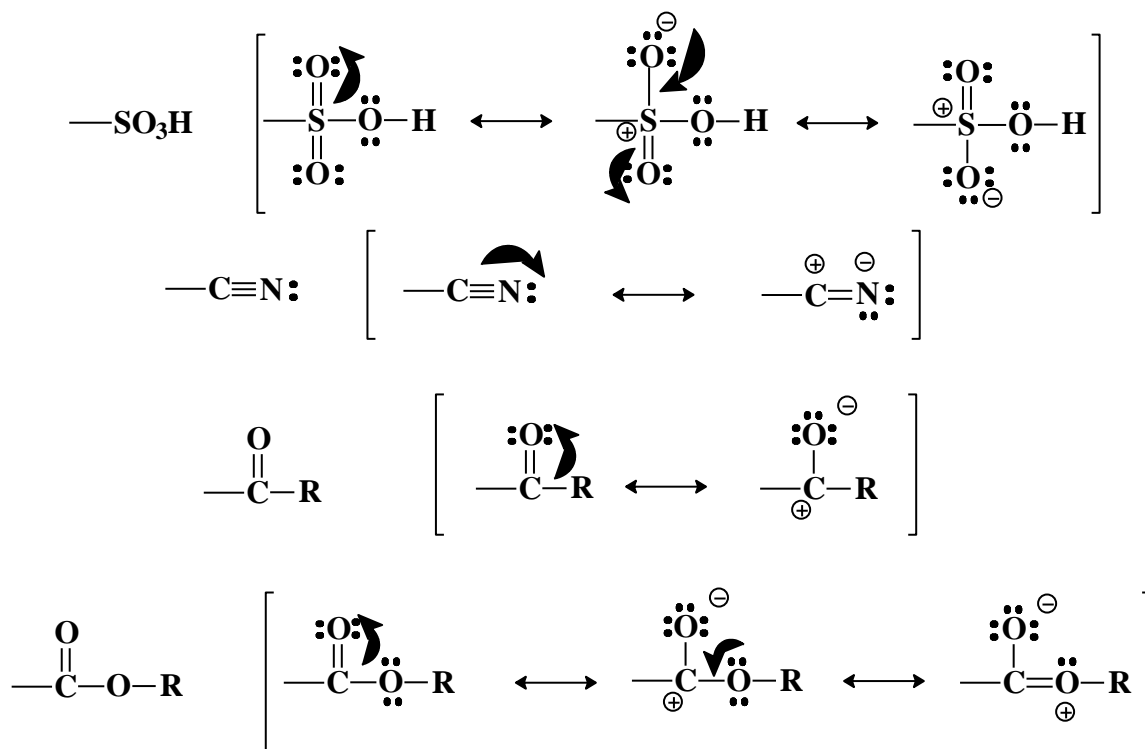


desactivantes fuertes



desactivantes medios

Así como los grupos activantes son todos orientadores orto y para, la mayor parte de los grupos desactivantes son orientadores meta. En general podemos decir, que los sustituyentes desactivantes son grupos con una carga positiva (o una carga parcial positiva) en el átomo unido al anillo aromático, lo cual se puede explicar si tenemos en cuenta las formas resonantes.



Grupos desactivantes y orientadores orto-para.

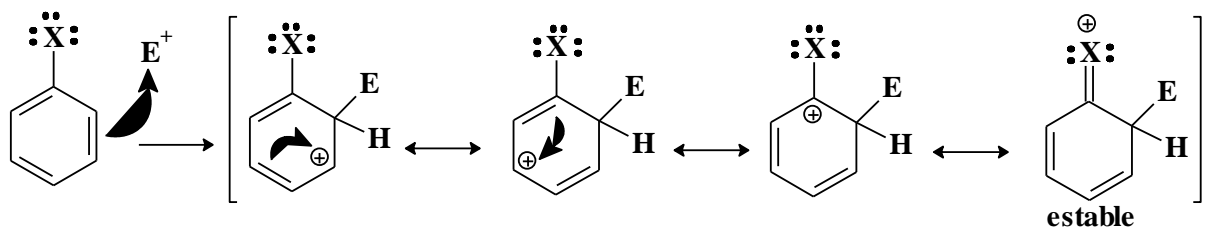
El efecto que ejercen los halógenos cuando forman parte del anillo aromático constituyen una excepción a la regla general, en el sentido de que mientras los halógenos actúan como grupos desactivantes, son, sin embargo, grupos orientadores en las posiciones orto y para. Para poder explicar este comportamiento hay que tener en cuenta los siguientes factores:

- 1.- Los halógenos son muy electronegativos y atraen la densidad electrónica de un átomo de carbono a través del enlace σ (*efecto inductivo*).
- 2.- Los halógenos tienen electrones no enlazantes (pares solitarios) que pueden donar su densidad electrónica mediante la formación de un enlace π (*efecto de resonancia*).

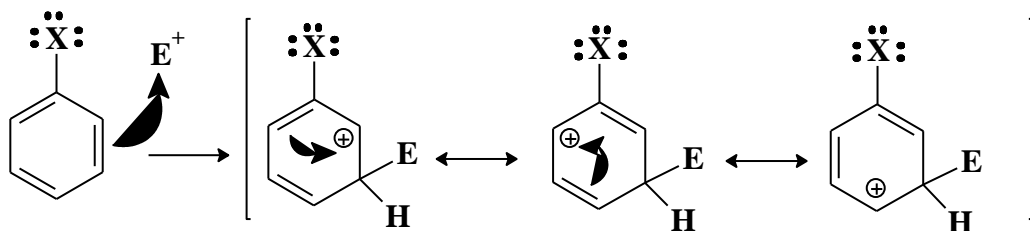
Debido a su electronegatividad (*efecto inductivo*), el halógeno tiende a atraer electrones, desestabilizando así el carbocatión intermediario. Este efecto se hace sentir en el ataque en todas las posiciones, pero es especialmente efectivo en el ataque a las posiciones orto y para.

Por el *efecto de resonancia* el halógeno tiende a formar un enlace π para de esa manera estabilizar al carbocatión intermediario. Esta situación solo se presenta cuando el ataque se realiza en las posiciones orto y para.

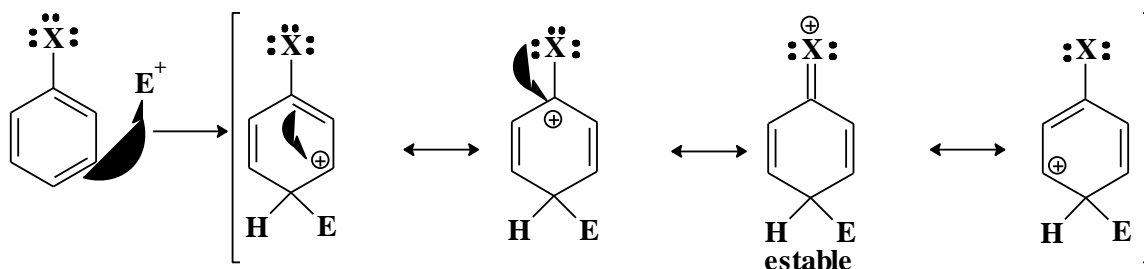
- ataque en posición orto.



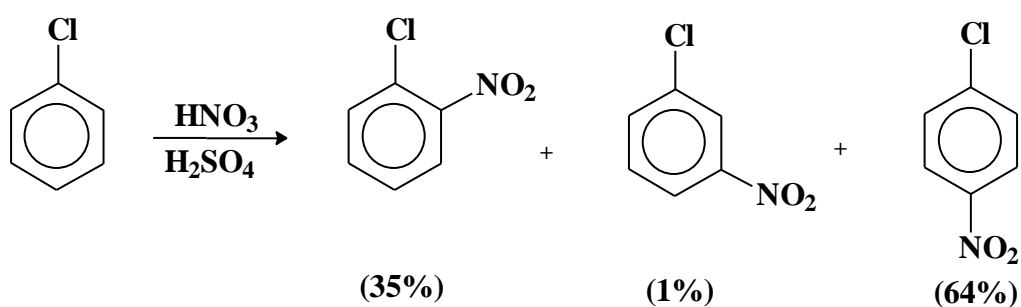
- ataque en posición meta.



- ataque en posición para.



Se puede decir que el efecto inductivo es más fuerte que el de resonancia y produce una atracción neta de electrones y por lo tanto el grupo halógeno actúa como desactivante del anillo aromático. El efecto de resonancia tiende a oponerse al efecto inductivo para el ataque en las posiciones orto y para, por lo que aumenta la desactivación en estas posiciones. De esta forma, la reactividad está controlada por el efecto inductivo más fuerte, y la orientación viene condicionada por el efecto de resonancia que, aunque más débil, es más selectivo.

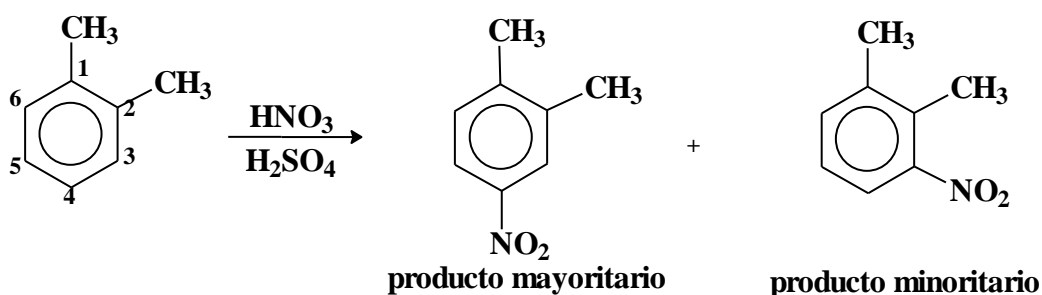


Orientación para un tercer sustituyente.

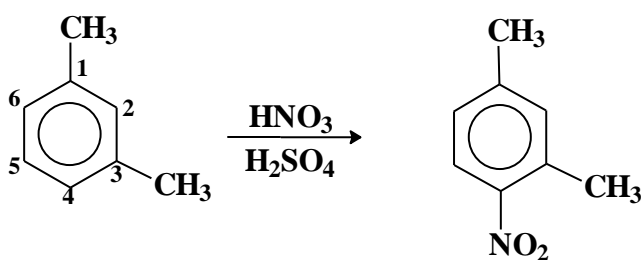
La orientación de un tercer grupo sustituyente en el anillo aromático viene determinada por el carácter de los otros dos grupos presentes en el anillo. Si los dos grupos tienen el mismo carácter, se refuerzan entre sí y el resultado es fácil de predecir. Así, si tenemos por ejemplo el 1,2-dimetilbenceno (o-xileno), como ya hemos indicado los

grupos metilo son activantes luego favorecen la sustitución electrofílica. En lo que respecta a la orientación, los dos grupos son orientadores orto y para.

El grupo metilo en posición 1 orientará la sustitución del tercer grupo en las posiciones 6 y 4, mientras que el grupo metilo en posición 2 lo orientará en las posiciones 3 y 5, como consecuencia se puede predecir la formación de dos compuestos donde el 4-nitro-o-xileno será el mayoritario como consecuencia de tener en consideración el efecto estérico.



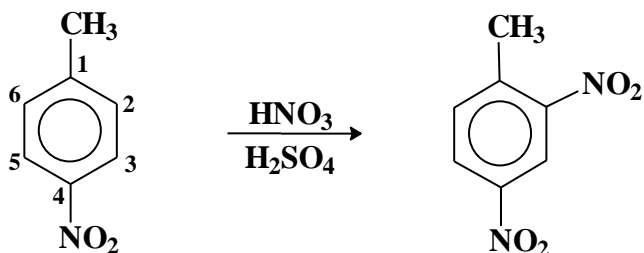
En el caso del m-xileno se puede predecir la formación de un solo compuesto teniendo en cuenta las mismas consideraciones respecto a la orientación de los grupos presentes. Así, el metilo en posición 1 orientará en las posiciones 2,4 y 6, mientras que el metilo en posición 3 orientará en las posiciones 2,4 y 6. Hay que tener en cuenta que la posición 2 esta impedida desde el punto de vista estérico y por otro lado las posiciones 4 y 6 son equivalentes, por todo lo cual se obtendrá un solo compuesto mayoritario.



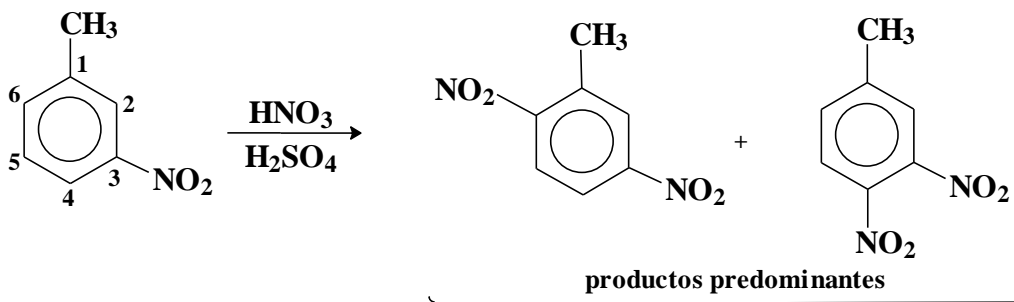
En el paso de p-xileno la situación sería similar.

En el caso de que los dos sustituyentes se opongan entre sí, es decir que uno sea desactivante y otro activantes pueden reforzar una determinada posición. Es el caso del p-nitrotolueno. El grupo metilo orientará en las posiciones 2,6 y 4, pero la cuatro esta ocupado por el grupo nitro. Por su lado el grupo nitro orientará en las posiciones 2 y 6,

con lo cual se refuerza la orientación del tercer grupo y como además las posiciones 2 y 6 son equivalentes se obtendrá un solo productos mayoritario.



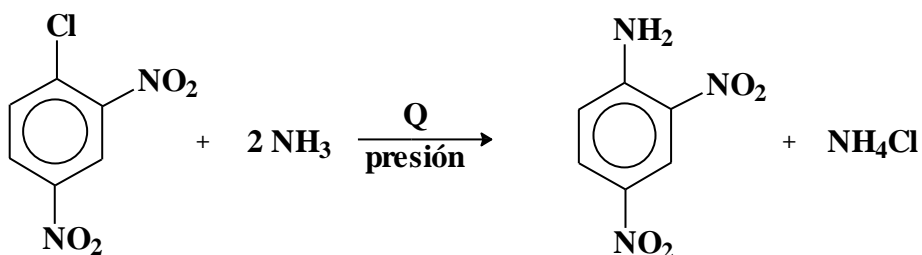
En otros caso no es tan fácil predecir el efecto de la sustitución y se suele obtener una mezcla:

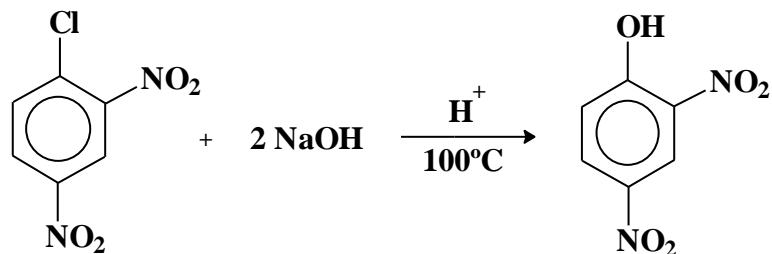


En general podremos decir que cuando hay oposición entre un grupo activante y otro desactivante, el grupo activante es el que dirige la sustitución. Cuando los dos grupos son del mismo tipo dirige la sustitución el de mayor fuerza y hay que tener siempre en cuenta el efecto estérico

Sustitución nucleofílica aromática.

Los nucleófilos pueden desplazar a los iones halogenuro de los haluros de arilo, pero para que este proceso tenga éxito tiene que haber grupos que atraen electrones (desactivantes) en posición orto o para con respecto al halogenuro (grupo saliente).





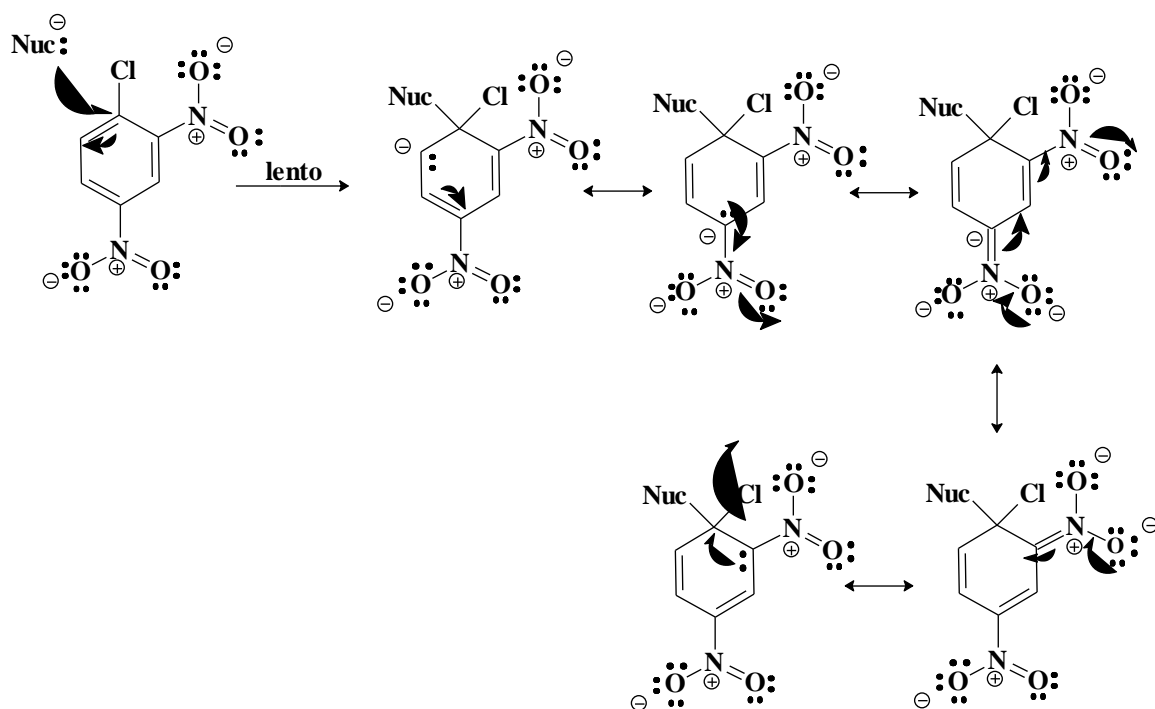
La sustitución electrofílica aromática es la reacción más importante de los compuestos aromáticos porque tiene una amplia variedad de aplicaciones para un gran número de compuestos aromáticos de aplicación en la industria. Por el contrario, la sustitución nucleofílica aromática está bastante más restringida en sus aplicaciones y es útil para un número limitado de reacciones y síntesis.

Se ha propuesto los siguientes mecanismos para explicar esta reacción:

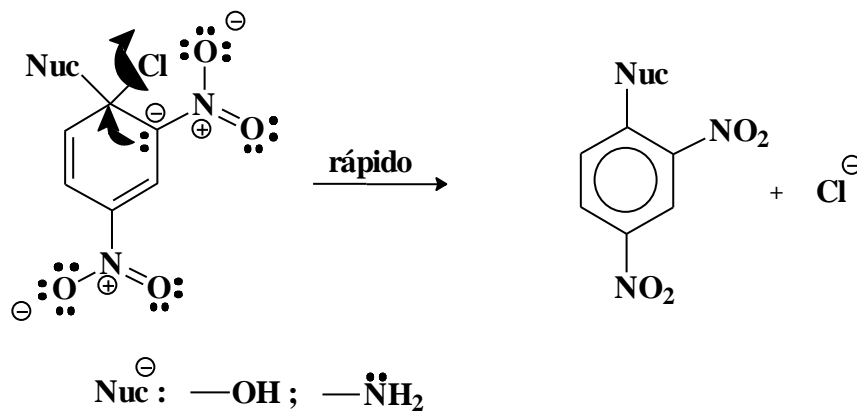
Mecanismo de adición-eliminación.

Este proceso tiene lugar a través de dos etapas:

1.- Adición.

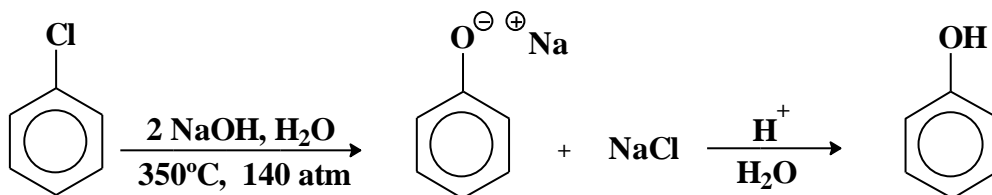


2.- Eliminación.

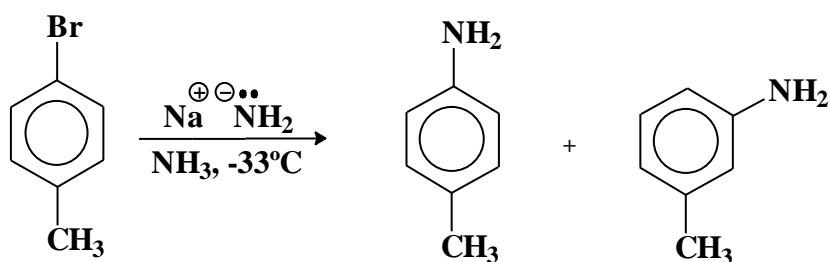


Mecanismo con bencino: eliminación-adición.

Bajo condiciones extremas, los halobencenos no activados reaccionan con bases fuertes.

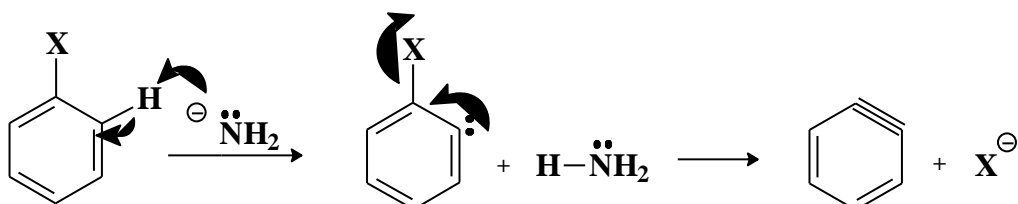


Cuando se lleva a cabo la reacción de halobencenos sustituidos con bases fuertes se obtienen resultados parecidos.

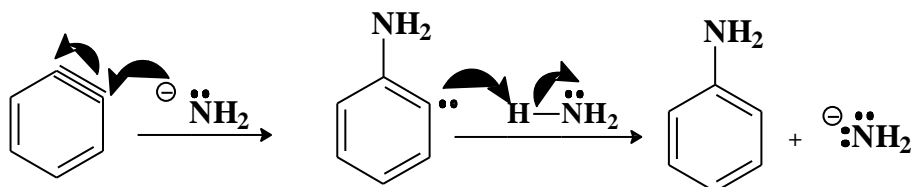


Estos dos productos se explican a través de un mecanismo de eliminación-adición que se denomina *mecanismo del bencino*, porque tiene lugar por medio de este intermediario poco usual. Este mecanismo tiene lugar también en dos etapas:

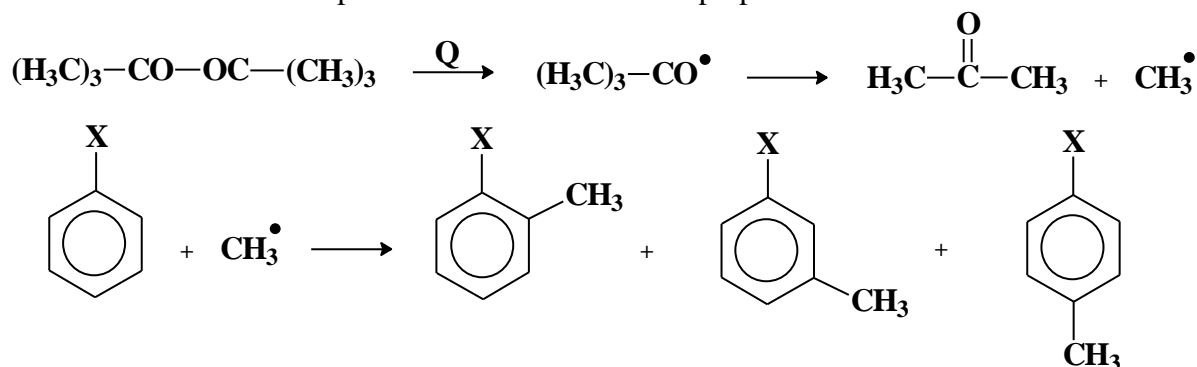
Etapa 1.- Eliminación.



Etapa 2.- Adición.



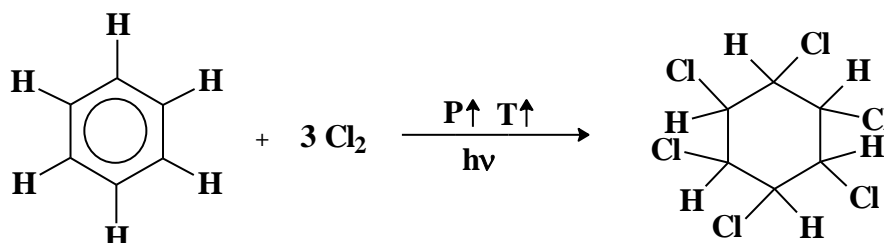
Asimismo se conocen reacciones de sustitución aromática que tienen lugar a través de radicales libres pero solo tienen un carácter preparativo limitado:



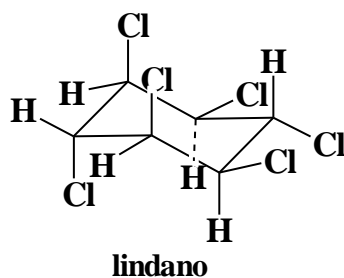
Estas reacciones por radicales libres no son tan selectivas como en las que intervienen electrófilos y tiende a predominar el ataque del radical en la posición orto.

Reacciones de adición de los derivados del benceno.

Aún cuando la reacción de sustitución es la reacción más característica, los compuestos aromáticos pueden participar en reacciones de adición, pero es necesario utilizar unas condiciones enérgicas. Cuando el benceno se trata con cloro en exceso, bajo condiciones fuertes de calor y presión (o mediante la irradiación con luz) se pueden agregar hasta seis átomos de cloro para formar el *1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano*. El producto resultante se suele nombrar como hexacloruro de benceno (HCB) porque se sintetiza por cloración directa del benceno.

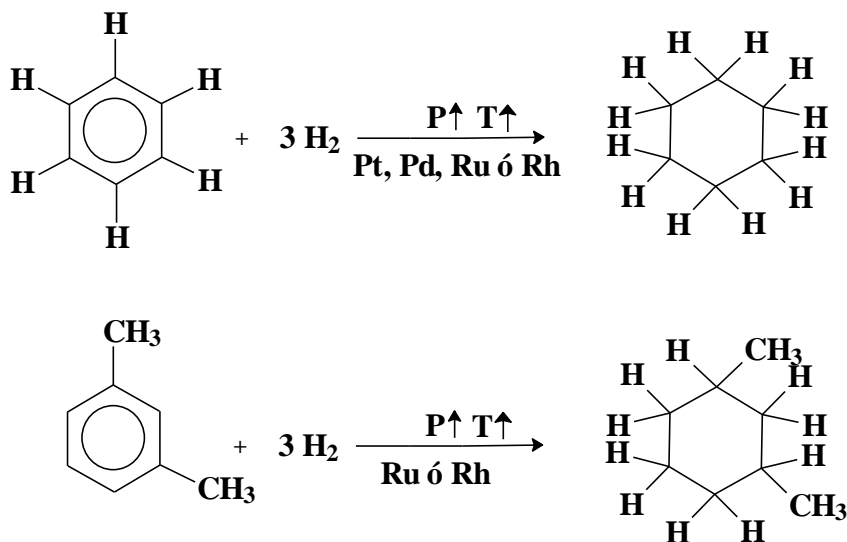


Esta reacción de adición se supone que se lleva a cabo mediante un mecanismo por radicales libres y que es imposible detenerla en una etapa intermedia. La primera adición es la más energética ya que implica la ruptura del carácter aromático y la estabilidad que ello conlleva. Una vez rota aromaticidad del anillo los siguientes dos moles de cloro se agregan muy rápidamente. Este proceso da lugar a la formación de ocho isómeros de los cuales destaca por su importancia industrial en la fabricación de insecticidas, el que se denomina *lindano*.



Hydrogenación catalítica.

La hidrogenación catalítica del benceno para dar el ciclohexano se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas. Con frecuencia se emplean catalizadores de Ru o Rh con el fin de acelerar el proceso. Los bencenos sustituidos reaccionan para dar ciclohexanos sustituidos. Los bencenos disustituidos generalmente da lugar a mezclas de isómeros cis y trans.

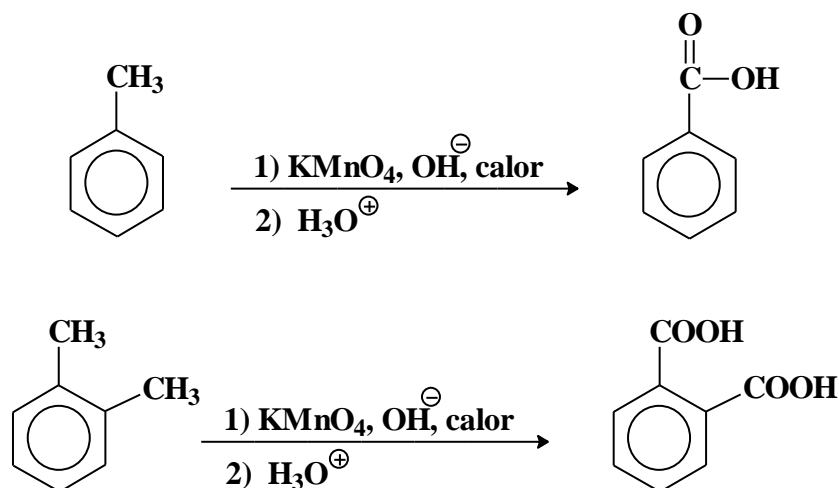


La hidrogenación catalítica es el método industrial para la producción del ciclohexano y sus derivados sustituidos. La reducción no se puede detener en ninguna fase intermedia (ciclohexeno ó ciclohexadieno) debido a que estos alquenos se reducen más rápidamente que el benceno.

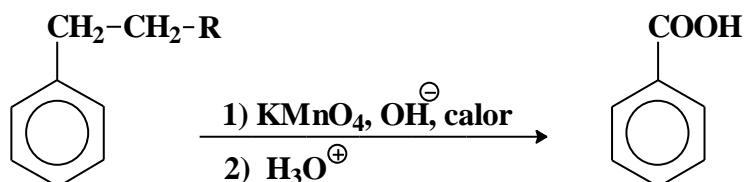
Reacciones en las cadenas laterales de los derivados del benceno.

➤ Oxidación.

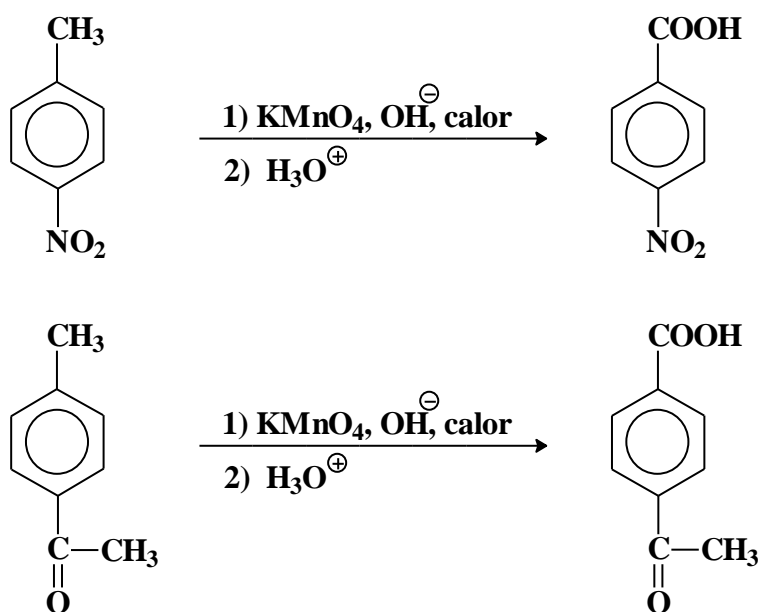
Aunque el benceno y los alcanos son inertes a los agentes oxidantes (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, etc.), el anillo bencénico sensibiliza bastante las cadenas laterales alifáticas para la oxidación. La cadena lateral se oxida por completo, quedando sólo un grupo carboxilo cuando se somete a una oxidación enérgica, así el tolueno se oxida a ácido benzóico cuando se oxida con uno de estos oxidantes fuertes.



Hay que tener siempre en cuenta que para que se produzca la oxidación tiene que haber hidrógeno en el carbono bencílico.



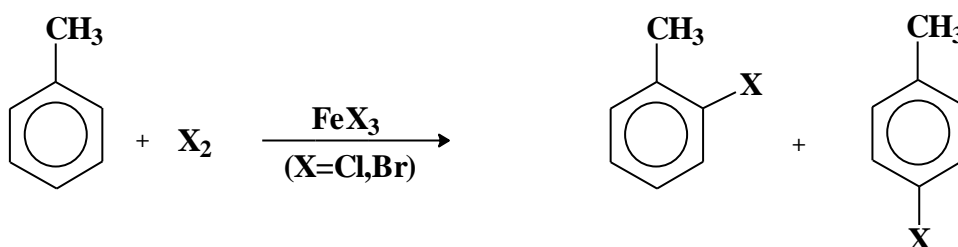
De esta manera mediante la oxidación de un alquilbenceno adecuado, se dispone de uno de los métodos más útiles para la obtención de ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos.



Otra aplicación de la oxidación es como método de identificación de alquilbencenos, ya que el proceso de oxidación produce un ácido diferente en cada caso.

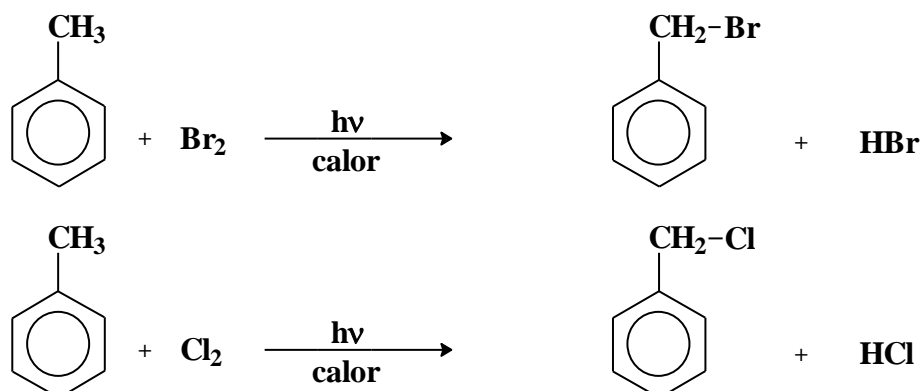
➤ Halogenación.

Cuando el benceno se pone en contacto con cloro o con bromo, normalmente no tiene lugar ninguna reacción si no se le añade un catalizador como es un ácido de Lewis, el cual cataliza el proceso de halogenación del anillo.

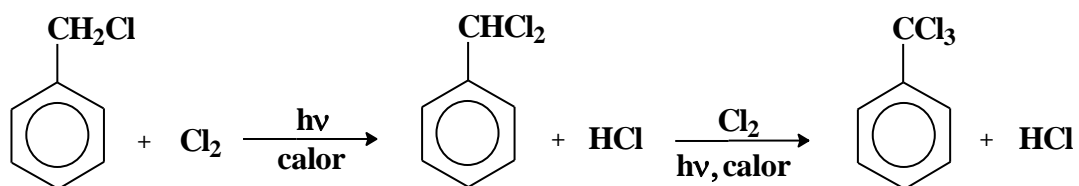


Sin embargo, el tolueno es capaz de reaccionar con el cloro o el bromo para dar los correspondientes productos halógenados incluso en ausencia de catalizadores, aunque la

reacción es favorecida por el calor y la luz. El análisis de los productos resultantes indica que la reacción tiene lugar en el grupo alquilo y no en el anillo aromático.

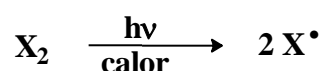


Al igual que sucedía en el caso de los alcanos, el exceso de halógeno puede dar lugar a sustituciones múltiples.

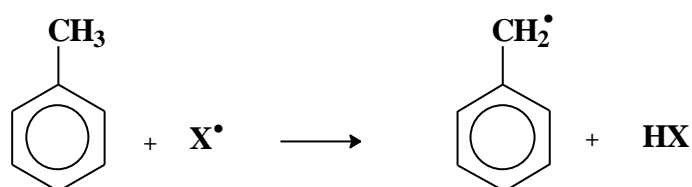


Como sucede en la halogenación de alcanos y en la halogenación alílica de los alquenos, el mecanismo de la halogenación bencílica tiene lugar por medio de radicales libres, similar al ya visto para los alcanos.

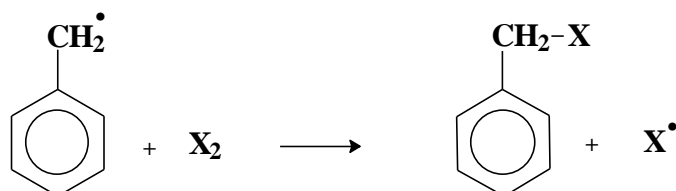
Etapa 1.- Disociación del halógeno.



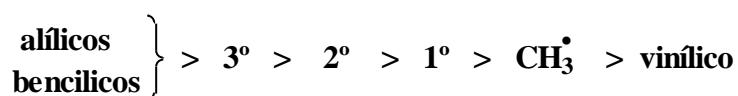
Etapa 2.- Formación del radical fenilmetilo (bencilo).



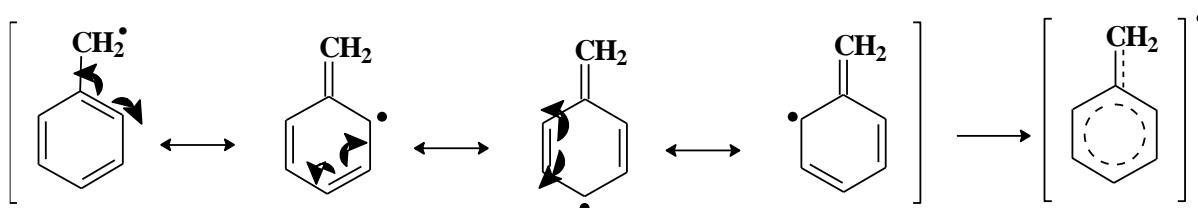
Etapa 3.- Halogenación del radical fenilmetilo.



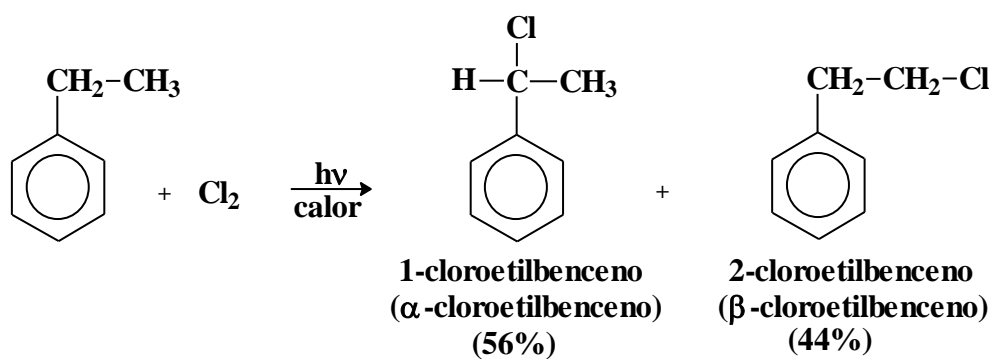
Estas reacciones tienen lugar mucho más fácilmente en los alquilbencenos que en los alcanos, lo que pone de manifiesto que los hidrógenos bencílicos se separan con mucha facilidad, por lo cual se parecen a los hidrógenos alílicos. A su vez, el que los hidrógenos bencílicos se separen con facilidad supone que los radicales bencílicos se forman con una facilidad extraordinaria, es decir son muy estables. Esto nos permite clasificar la estabilidad de los radicales de la siguiente forma:



Esto es debido a que el radical bencílico está estabilizado por resonancia.

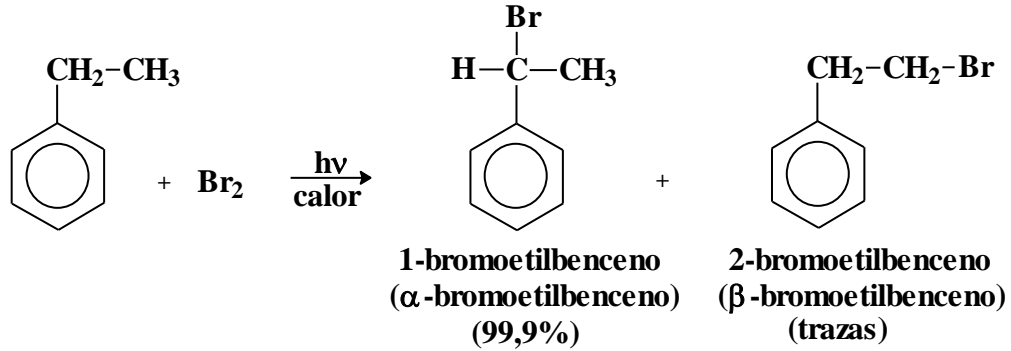


De igual forma que sucede en los alcanos, la cloración y la bromación difieren claramente tanto en la orientación como en la reactividad. Así, por ejemplo, en la cloración del etilbenceno, se obtendría:



Aunque en la cloración predomina la sustitución bencílica (cloro sobre carbono bencílico), el radical es demasiado reactivo para producir sólo sustitución bencílica, obteniéndose una mezcla de productos.

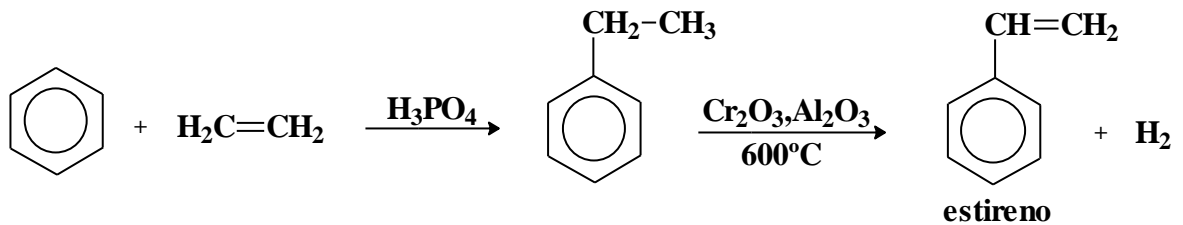
Por el contrario, los radicales bromo no son tan reactivos como los radicales cloro, y por ello, la bromación es más selectiva que la cloración. Se puede decir que el bromo prácticamente reacciona solo en la posición bencílica.



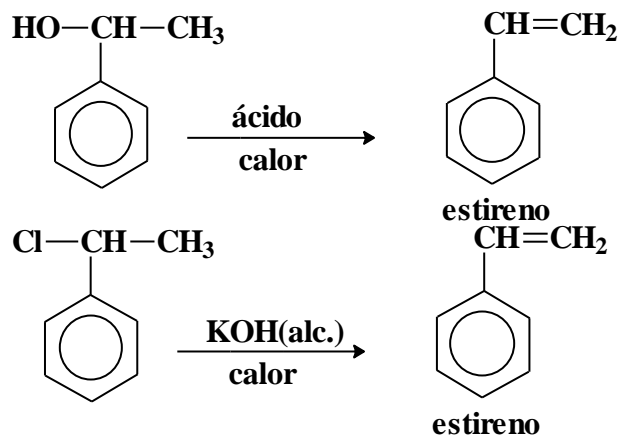
Alquenilbencenos.

La preparación de un hidrocarburo aromático que contenga un doble enlace en la cadena lateral se puede llevar a cabo mediante los mismos métodos que se emplean para los alquenos sencillos (eliminación 1,2). El anillo aromático en la molécula puede afectar a la orientación de la eliminación y a la facilidad con que esta se realiza.

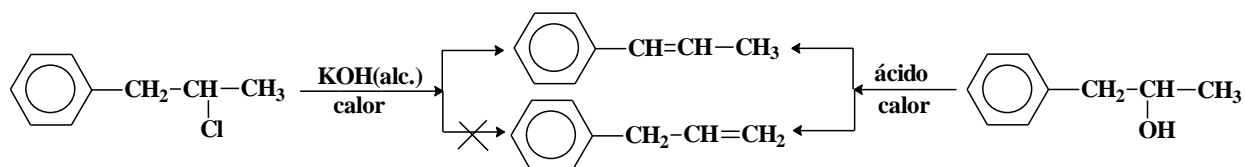
A escala industrial el *estireno* (etenilbenceno) se obtiene por el siguiente método:



En el laboratorio este compuestos se obtiene por deshidratación o deshidrohalogenación.



Teóricamente, la deshidrohalogenación del 1-fenil-2-cloropropano puede dar lugar a la formación de dos compuestos, pero realmente solo se obtiene uno de ellos.



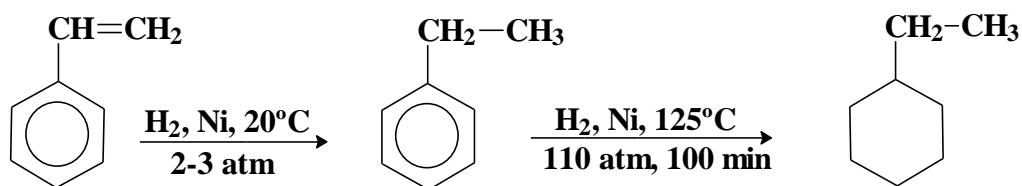
Este hecho se debe a que un doble enlace separado de un anillo bencílico por un enlace sencillo, se dice que está conjugado con el anillo, y esta conjugación confiere a la molécula una estabilidad excepcional.

Los alqueniilbencenos experimentan dos tipos de reacciones:

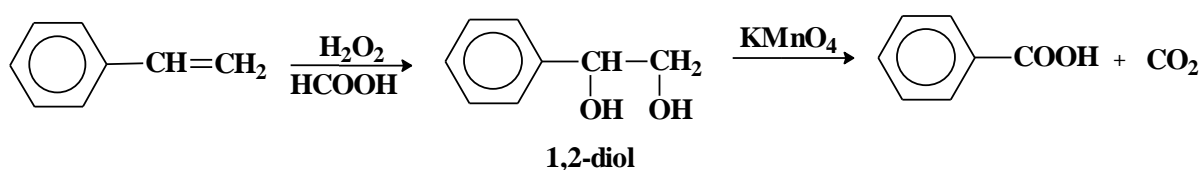
- *Sustitución en el anillo.*
- *Adición al doble enlace de la cadena lateral.*

Tanto el anillo como el doble enlace son fuente de electrones por lo que pueden competir para ciertos reactivos electrofílicos. Es de esperar una mayor reactividad por parte del doble enlace al estar el anillo bencénico estabilizado por resonancia.

Se puede hidrogenar catalíticamente el anillo y el doble enlace, aunque en el caso del anillo, se requieren condiciones más enérgicas. De acuerdo con esto, en las condiciones adecuadas, se puede hidrogenar la cadena lateral sin que lo haga el anillo.

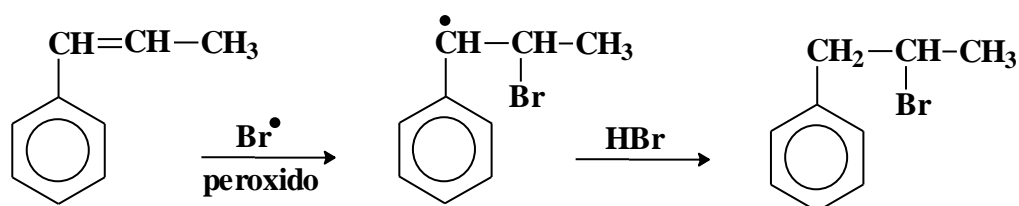
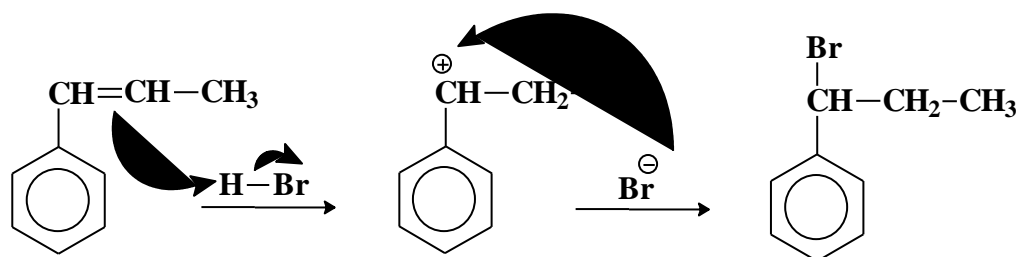
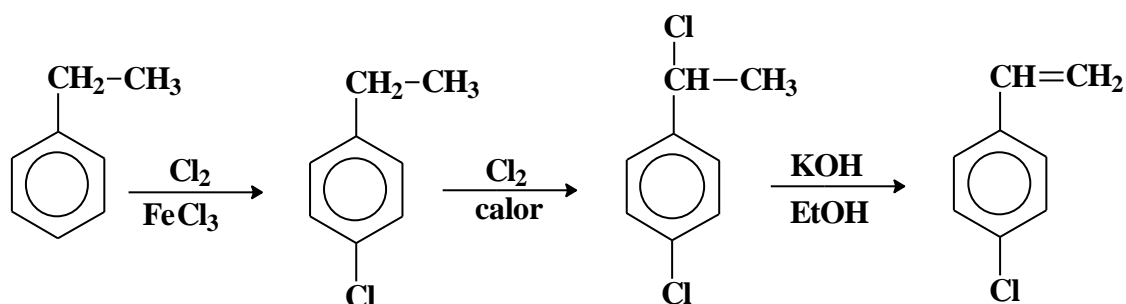


La oxidación en condiciones suaves del doble enlace genera un 1,2-diol. Una oxidación más enérgica rompe el doble enlace originando ácido carboxílico.



En las reacciones con los halógenos primero reacciona el doble enlace, y sólo cuando la cadena lateral está completamente saturada continúa la sustitución en el anillo.

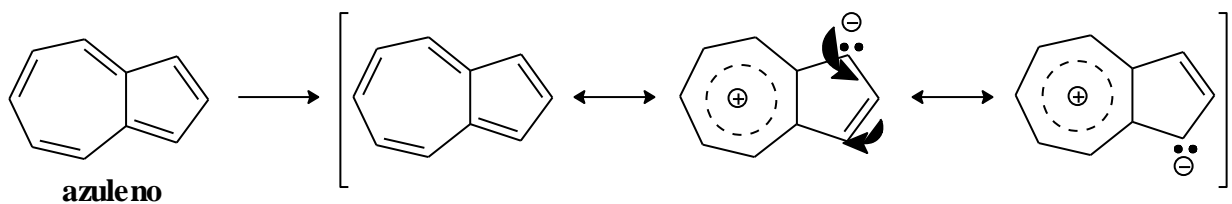
Como se puede observar en esta reacción, se pueden preparar alquencilbencenos halogenados, pero se debe generar el doble enlace una vez que el anillo este halogenado. Los alquencilbencenos dan las reacciones de adición características del doble enlace carbono-carbono.



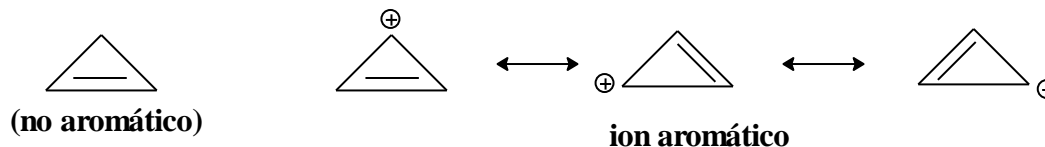
Los alquencilbencenos se diferencian de los alquenos en que no se decoloran con la solución de bromo en CCl_4 , ni decoloran la solución fría, diluida y neutra de KMnO_4 . Sin embargo, se sulfuran con facilidad con ácido sulfúrico fumante frío.

DERIVADOS AROMÁTICOS NO BENCÉNICOS.

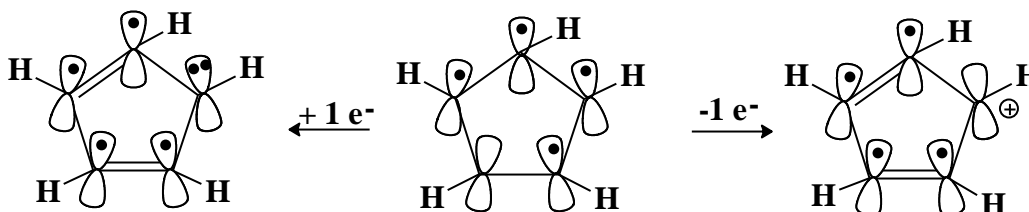
Según lo que hemos visto hasta ahora, se ha descrito la aromaticidad en función de los denominados *anulenos*, los cuales se pueden considerar moléculas sin cargas que tienen un número par de átomos de carbono con enlaces sencillo y dobles alternados (conjugados). Pero la regla de Hückel también se puede aplicar a sistemas con un número impar de átomos de carbono y que pueden estar cargadas positiva o negativamente y por lo tanto se pueden considerar aromáticos. Es el caso de azuleno el cual se presentan como un producto de origen natural y cuya estructura podemos considerar un híbrido de resonancia.



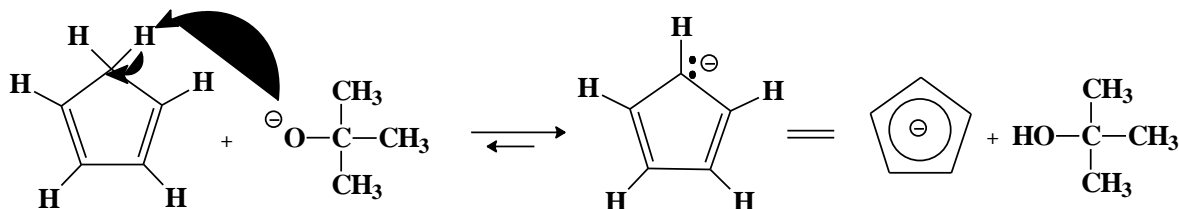
El sistema cíclico más sencillo que cumple la regla de Hückel es el catión ciclopropenilo ($4 \times 0 + 2$). Se ha aislado como trifenilderivado en forma de sales estables, pero no como tal catión.



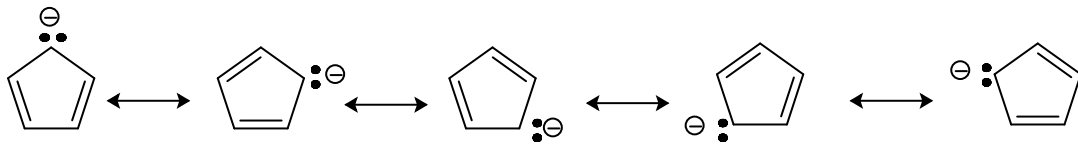
Si dibujamos un anillo de cinco miembros utilizando carbonos que emplean la hibridación sp^2 , el sistema así diseñado presenta cinco electrones de tipo π y debería ser un radical, ya que no es posible aparear cinco electrones. Si le quitamos un electrón tendremos un catión (4 electrones π) y la regla de Hückel nos indica que el sistema así constituido es antiaromático. Si por el contrario le añadimos un electrón el sistema tendrá 6 electrones π y por lo tanto según la regla de Hückel el anión que se obtiene constituye un sistema aromático



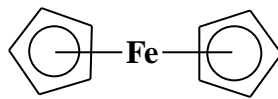
El anión ciclopentadienilo es aromático, y es excepcionalmente estable en comparación con otros carbaniones. Se puede obtener al quitar un protón al ciclopentadienilo, el cual es muy ácido para tratarse de un alqueno. De hecho el ciclopentadienilo es casi tan ácido como el agua y más ácido que muchos alcoholes. Un procedimiento para obtener dicho anión es el siguiente:



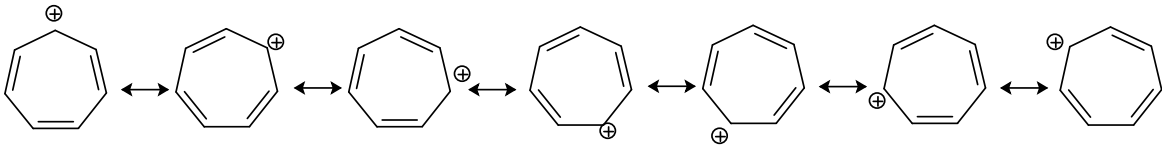
Este anión está estabilizado por resonancia:



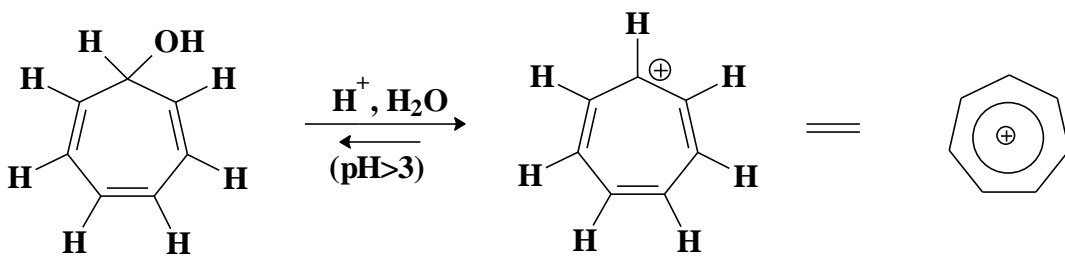
La naturaleza aromática del anión ciclopentadienilo se manifiesta claramente en su derivado de hierro, el *ferroceno*, que presenta una estructura característica tipo “*sándwich*”, el cual sufre las reacciones de sustitución electrofílica características, con mayor facilidad que el propio benceno.



Otro ejemplo de este tipo de compuestos es el catión cicloheptatrienilo, más conocido como *ion tropilio*, que presenta seis electrones π , por lo cual será aromático.



Este catión es posible obtenerlo a través del siguiente proceso:

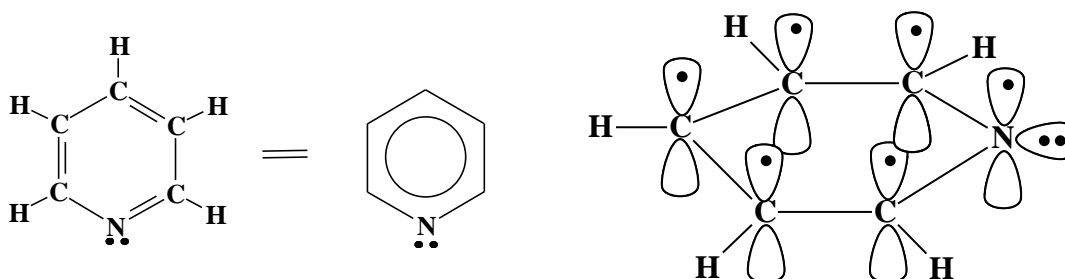


Por el contrario, el anión tropilio es muy difícil de obtener y además es antiaromático si su estructura fuese plana.

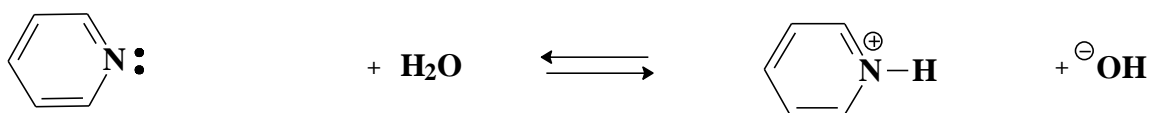
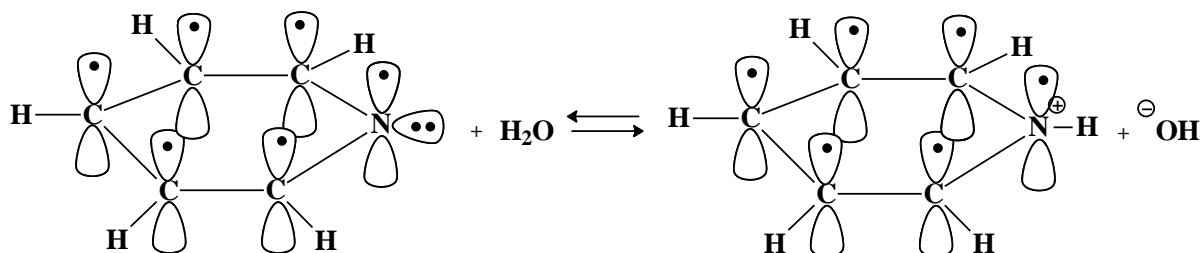
COMPUESTOS AROMÁTICOS HETEROCICLICOS.

Al describir la aromaticidad, sólo se han tenido en cuenta los compuestos que están constituidos por átomos de carbono que presentan hibridación sp^2 . Los compuestos heterocíclicos, son aquellos que están formados por anillos que contienen átomos de otros elementos con hibridación sp^2 y que también pueden ser aromáticos. La regla de Hückel implica un anillo de átomos, todos con orbitales p no hibridados que se solapan formando un anillo continuo. Los átomos más frecuentes presentes en los compuestos aromáticos heterocíclicos son: *nitrógeno*, *oxígeno* y *azufre*. Además estas estructuras pueden ser monocíclicas o policíclicas.

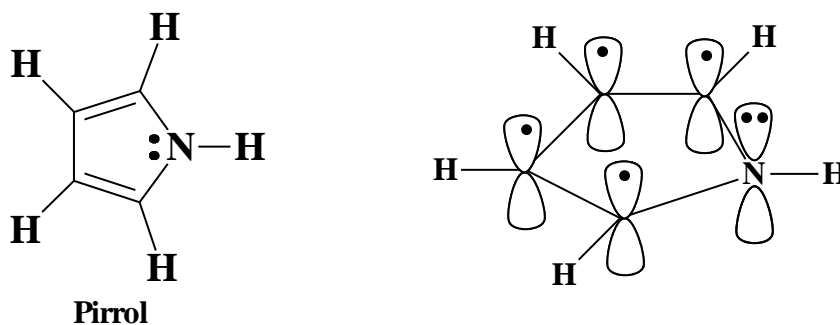
Entre los compuestos aromáticos heterocíclicos tenemos la *piridina*, la cual muestra todas las características de los aromáticos. Así, tiene una energía de resonancia de 27 Kcal/mol y participa en reacciones de sustitución, pero no de adición.



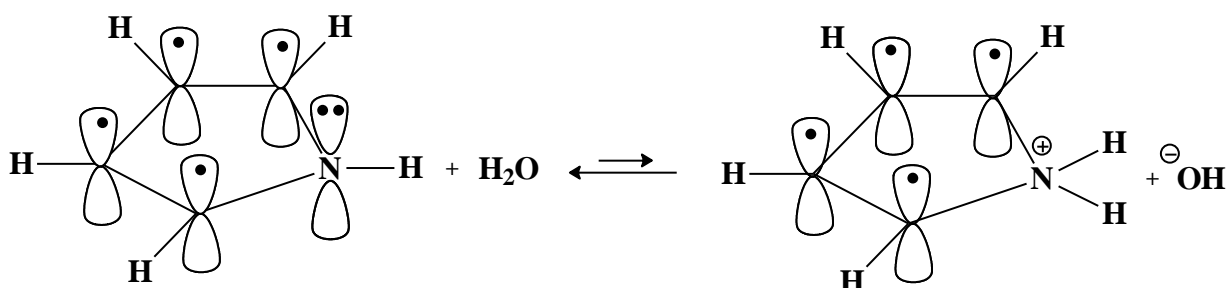
Al tener un par de electrones no enlazantes, la piridina es básica. Así, en una solución ácida la piridina se protona para dar el *ion piridinio* que sigue siendo estable, ya que el protón se enlaza al anillo a través del par de electrones no enlazantes del nitrógeno, y no afecta para nada al sexteto aromático de electrones π .

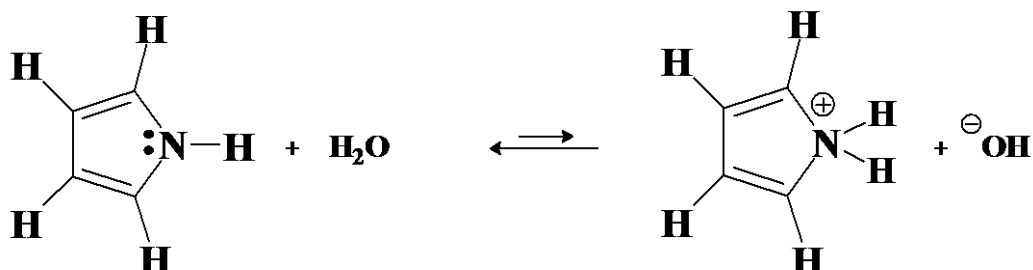


El *pirrol* es un heterociclo aromático de cuatro átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Desde el punto de vista electrónico es equivalente al anión ciclopentadienilo, ya que tiene seis electrones π .

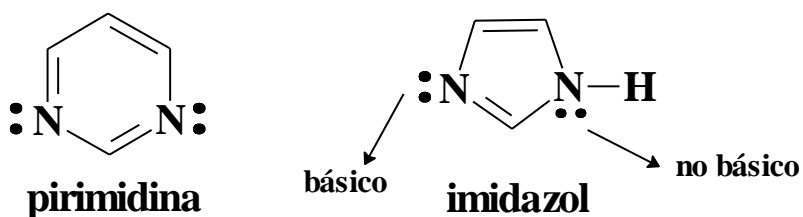


Como se puede observar, la diferencia con la piridina es que los dos electrones π se sitúan sobre un orbital **p** no hibridado, completando el sexteto aromático. El pirrol es menos básico que la piridina, ya que se emplearía un par de electrones del sexteto aromático para enlazarse al protón con lo cual el anillo pierde al carácter aromático.





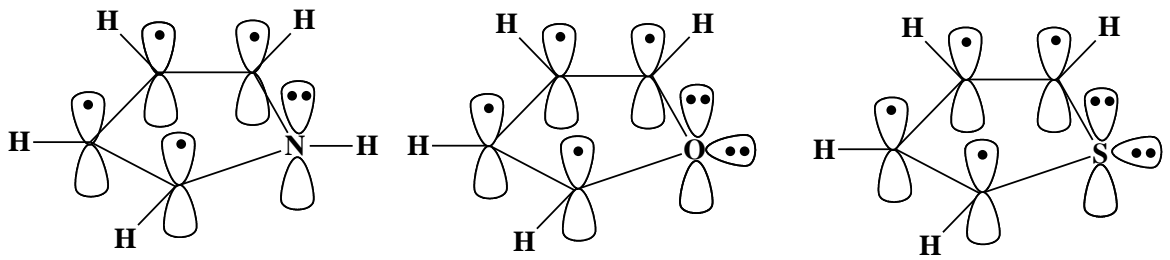
Otros heterociclos con más de un átomo de nitrógeno son la *pirimidina* y el *imidazol*. Como los pares de electrones de la pirimidina no se necesitan en el sexteto aromático son básicos como en la piridina.



En el imidazol uno de los pares es básico porque no está implicado en el sistema aromático, mientras que el otro sí lo está, de ahí que el nitrógeno del enlace N – H no es muy básico, ya que al cederlo para formar un nuevo enlace N – H perderá su carácter aromático, al igual que sucedía en el caso del pirrol.

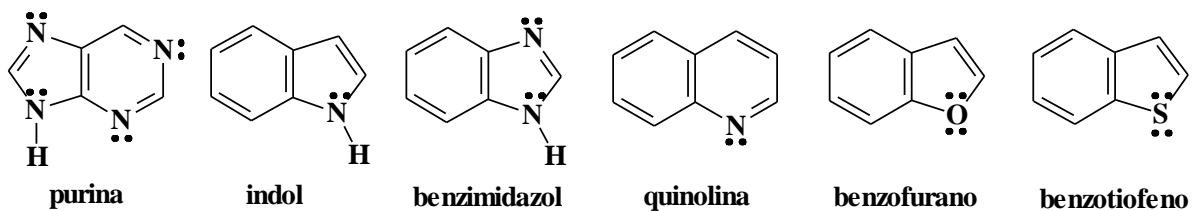
El *furano* es un heterociclo aromático de cinco miembros, similar al pirrol, pero con la diferencia de que el heteroátomo es el oxígeno. El *tiofeno* es similar al furano pero con el azufre como heteroátomo.



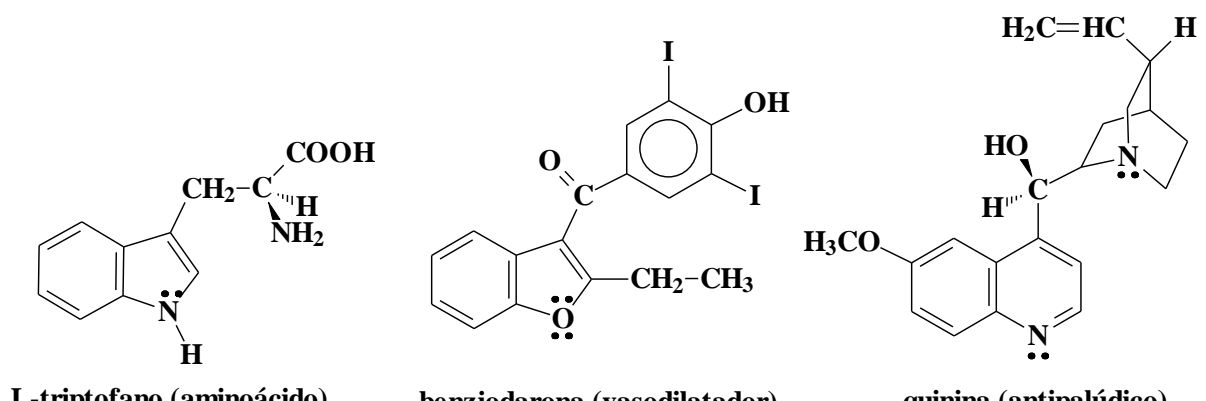


La energía de resonancia del tiofeno es menor que la del furano, debido a que el azufre utiliza un orbital **3p** que es mayor que uno **2p** del carbono por lo que el solapamiento es menos efectivo.

Existe asimismo otra serie de compuestos heterocíclicos con anillos fusionados y que presentan carácter aromático, siendo sus propiedades por lo general semejantes a las de los anillos heterocíclicos simples.

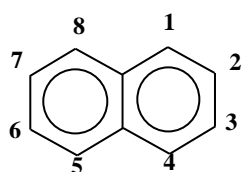


En general, podemos decir que la química de la serie heterocíclica, aunque tiene algunas características particulares, no difiere en gran cosa de la de las series aromáticas ya vistas. Se caracterizan por sus propiedades aromáticas y porque tienden a reaccionar por sustitución electrofílica más que por adición. Suelen presentarse en gran abundancia en la naturaleza y mucho de ellos son de gran importancia fisiológica y química, como es el caso de los alcaloides y otros que se utilizan en medicina y constituyen una fuente de materia prima para la industria farmacéutica.

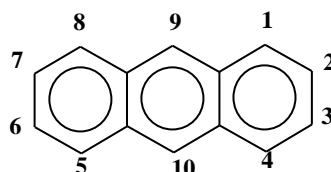


HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES.

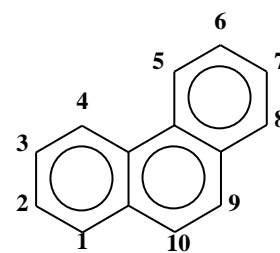
Se denominan así los compuestos formados por dos o más anillos de benceno. Se dice que los anillos son fusionados cuando comparten dos átomos de carbono y un enlace entre ellos. El más simple es el *naftaleno* ($C_{10}H_8$) formado por dos anillos de benceno fusionados y contiene 10 electrones π .



naftaleno



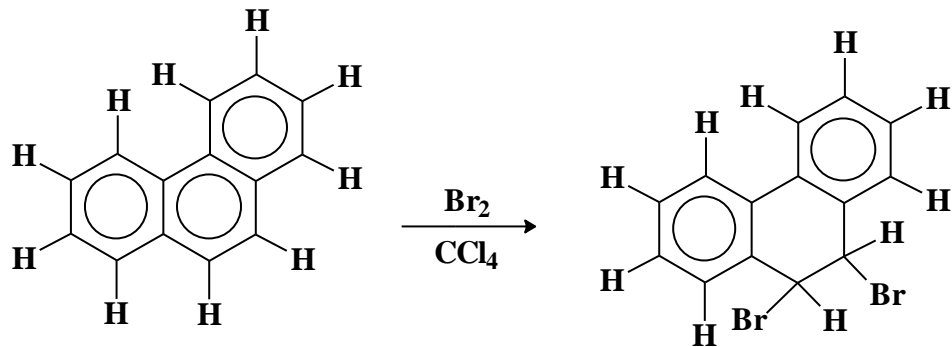
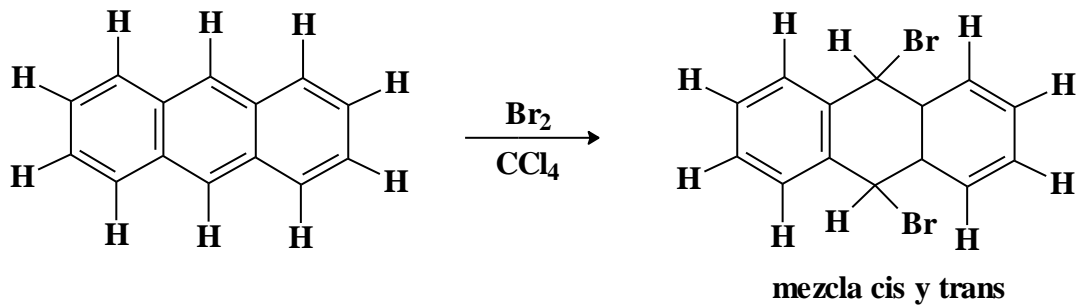
antraceno



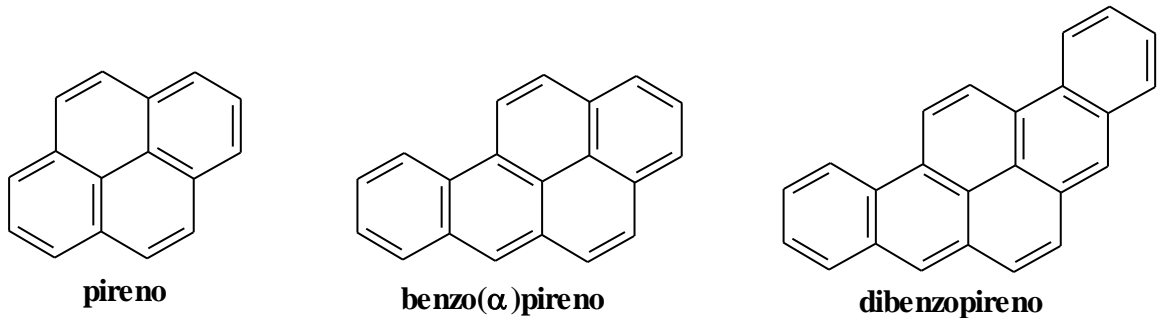
fenantreno

Su energía de resonancia es menor que la del benceno (60 Kcal/mol, es decir, 30 kcal por cada anillo, frente a las 36 Kcal/mol del benceno). A medida que se va aumentando el número de anillos aromáticos fusionados va disminuyendo la energía de resonancia como sucede en el caso del antraceno y fenantreno. En estos casos como no están tan

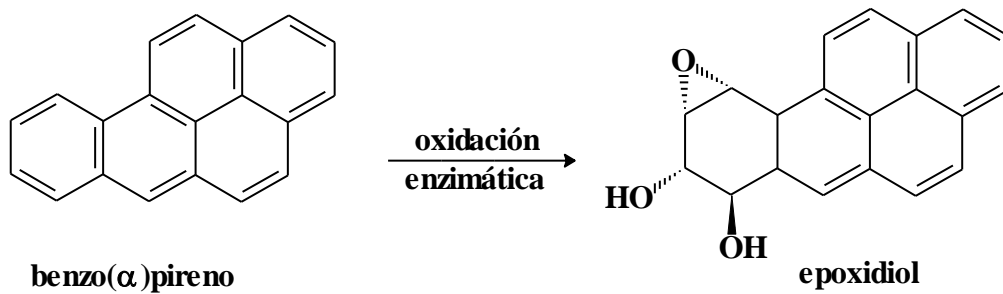
fuertemente estabilizados como el benceno, con frecuencia participan en reacciones de adición que son más características de los compuestos polienicos no aromáticos.



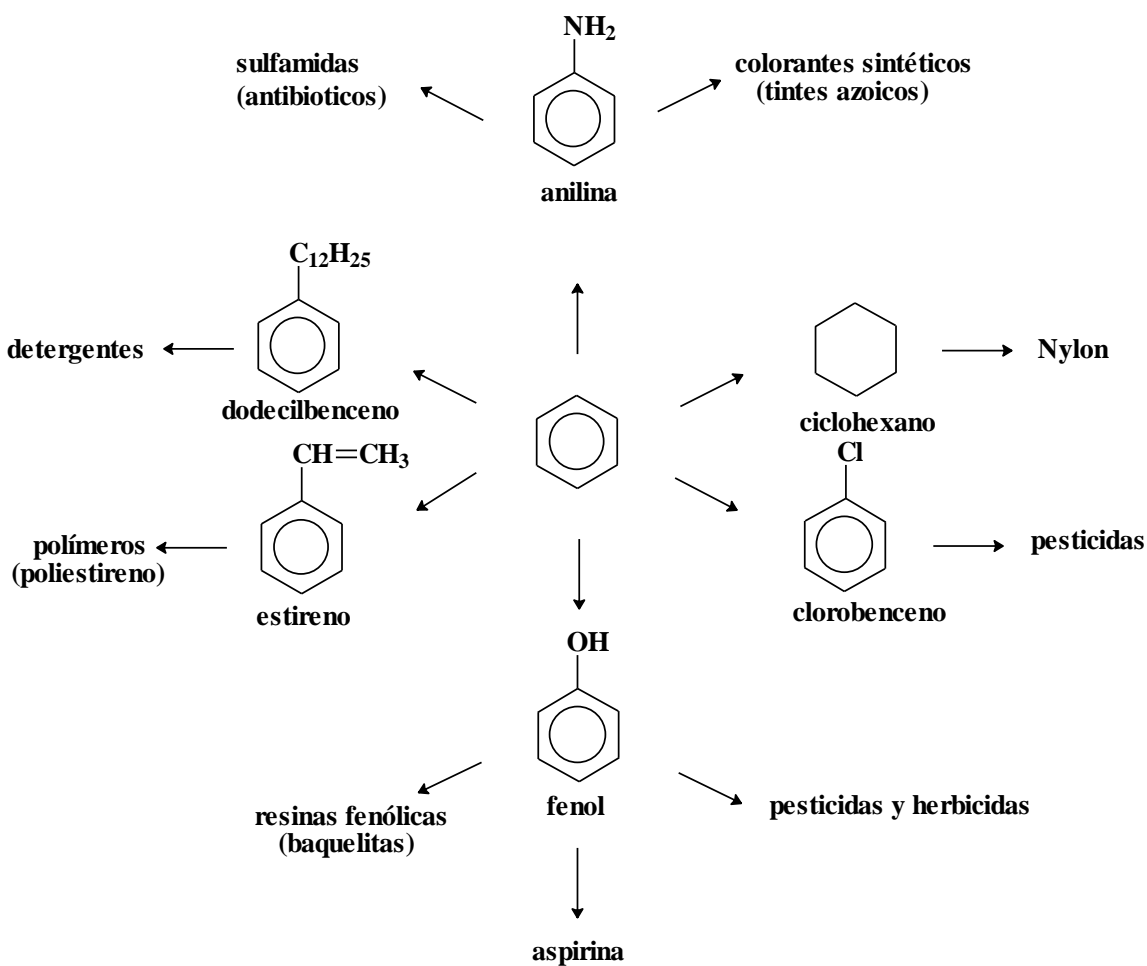
Los derivados aromáticos polinucleares superiores son de gran interés porque se forman en la mayor parte de los procesos de combustión y muchos de ellos son carcinógenos, como los que se indican, los cuales están presentes en el humo del tabaco.



Así, en el caso de *benzo(α)pireno*, que es uno de los cancerígenos más potentes, mediante un proceso de oxidación enzimática (que es el mecanismo que emplea nuestro organismo para eliminar los hidrocarburos por oxidación, ya que de esta manera los transforma en sustancias más solubles en agua) el citado compuesto se oxida a un epoxidíol, el cual reacciona con el DNA celular y da lugar a diferentes mutaciones que impiden que las células se reproduzcan de forma normal.



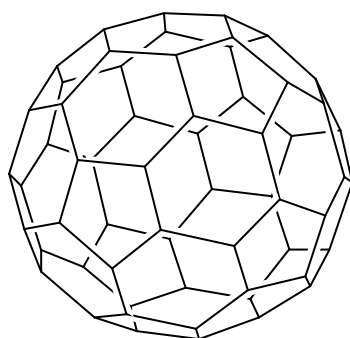
PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES DEL BENCENO.



FULLERENOS.

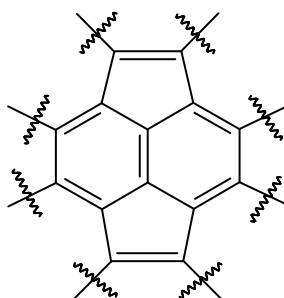
Hasta los años ochenta solo se conocían dos formas alotrópicas del carbono elemental, que eran el *grafito*, en el cual los átomos de carbono forman capas de anillos hexagonales y planos de carbono, donde cada átomo de carbono se une a otros tres de una misma capa y no hay enlaces covalentes entre los átomos de carbono de diferentes capas las cuales se mantienen unidas por débiles interacciones de Van der Waals. De esta forma el grafito esta constituido por capas formadas por anillos aromáticos fusionados. La otra forma es el *diamante*, en el cual los átomos de carbono se encuentran unidos por fuertes enlaces covalentes donde cada átomo de carbono se une tetraédricamente a otros cuatro formando una red tridimensional que es la que le proporciona la rigidez y dureza típica del diamante.

En 1985 los Profesores Kroto y Smalley, cuando estaban realizando experimentos en los que se trataba de convertir carbono gaseoso en partículas (hollín), fenómeno que se produce en las estrellas, encontraron unas nuevas estructuras estables de las cuales la más abundante fue una molécula de fórmula C_{60} , la cual constituye una nueva forma de carbono, junto con ella se obtuvo en menor medida el C_{70} .



En el C_{60} cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos utilizando para ello orbitales sp^2 con un electrón en cada orbital. El cuarto electrón de valencia de cada carbono se encontraría en un orbital p perpendicular a la superficie esférica, de esta manera los orbitales se solapan formando un continuo de orbitales con electrones π por dentro y fuera de la esfera de igual forma a como tiene lugar en el benceno con los seis electrones π que le confieren el carácter aromático. Esto hace que podamos considerar a los fullerenos como una esfera aromática y estable.

La estructura del C_{60} es similar a la de una pelota de fútbol (de ahí el nombre de futbolanos o buckybolos como también se les conoce) es decir, tiene forma de un icosaedro truncado con 60 vértices, en cada uno de los cuales se encuentra un carbono. Tiene 32 caras, de las cuales 12 son pentágonos y las 20 restantes son hexágonos, además cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos, de forma que dos pentágonos no pueden ser adyacentes entre sí, pero los seis enlaces de cada hexágono están fusionados alternadamente a tres pentágonos y tres hexágonos.



En general, se conoce con el término de *fullerenos* (en honor del arquitecto Buckminster Fuller) a todas aquellas estructuras formadas por anillos pentagonales y hexagonales.

En cuanto al comportamiento químico de este tipo de compuestos, aún cuando no son aromáticos en el sentido de cómo lo es el benceno, experimentan reacciones de adición al doble enlace (no pueden experimentar reacciones de sustitución ya que no tienen hidrógenos).

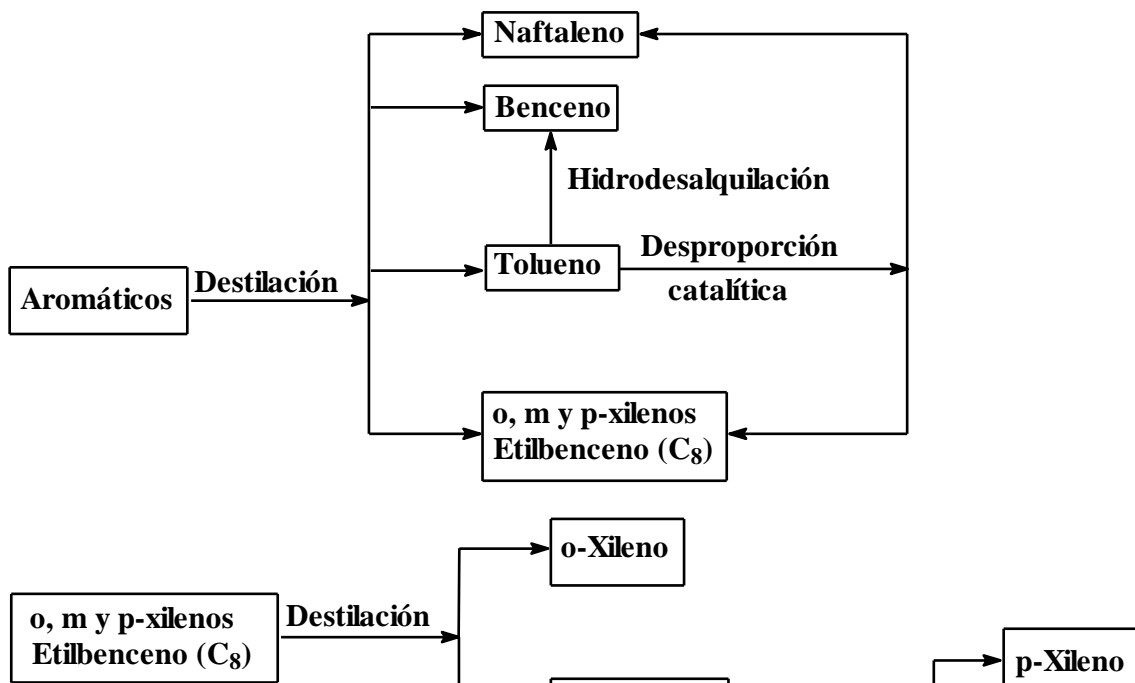


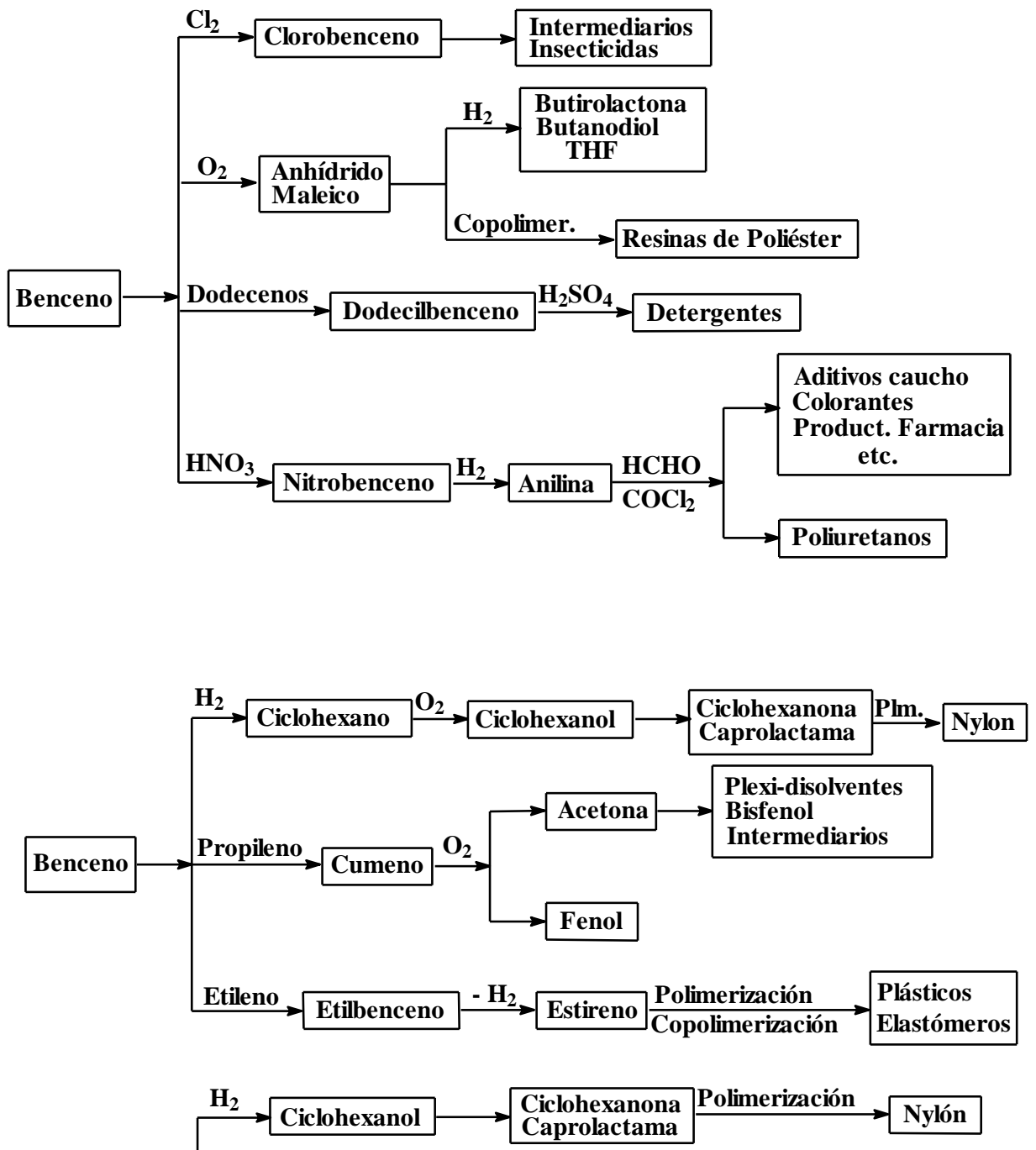
También es capaz de reaccionar con el cloro a temperaturas mayores (>300°C).

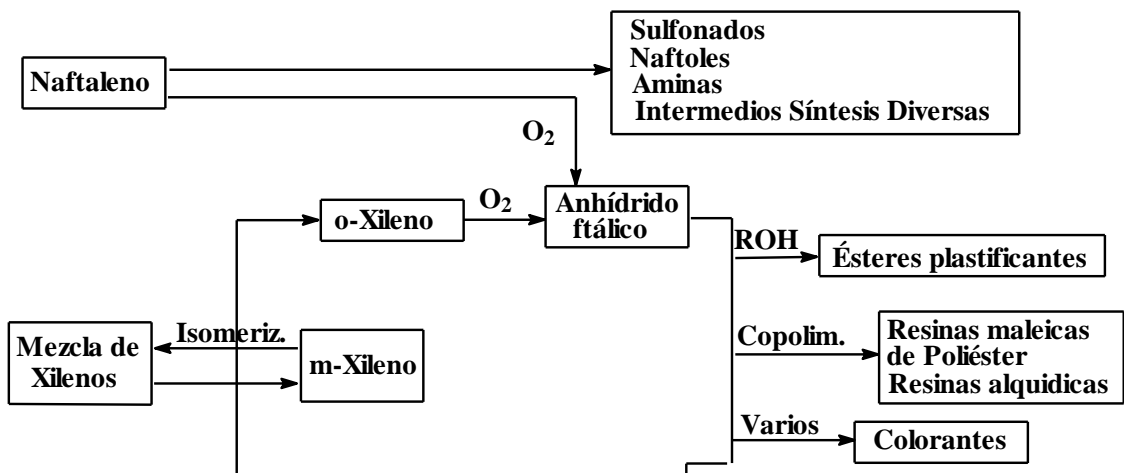
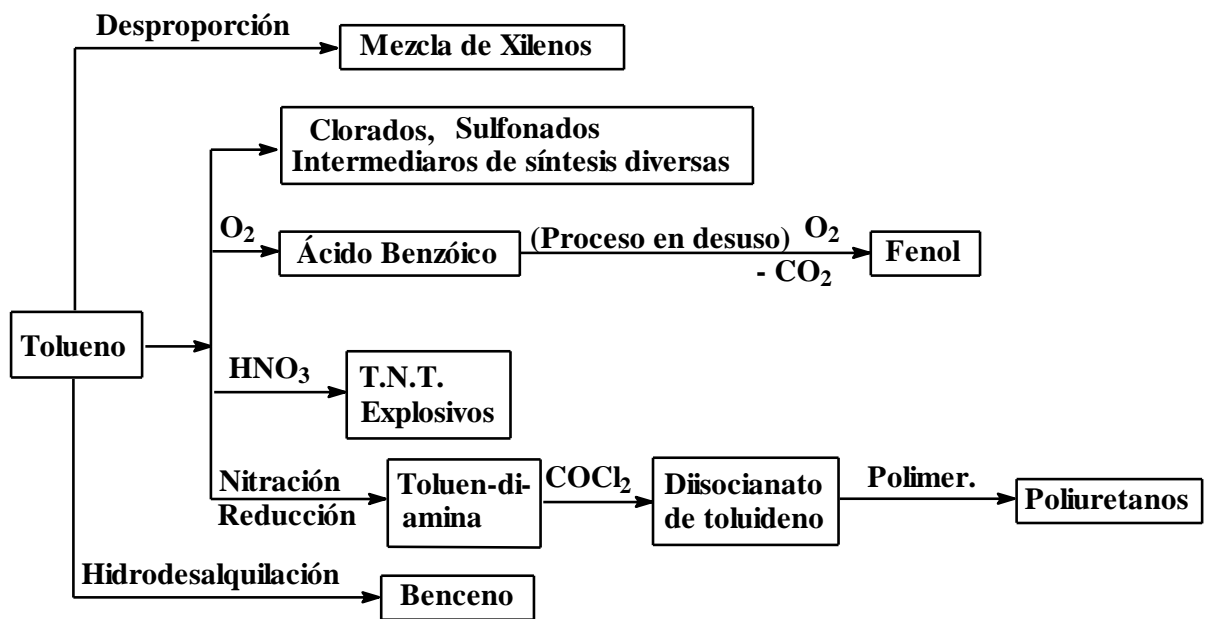
Hay que tener en cuenta que los 60 carbonos son equivalentes (como sucede en el benceno) pero no así los enlaces. El C₆₀ presenta dos tipos de enlaces, los *enlaces 6-6* compartidos por hexágonos adyacentes y los *enlaces 5-6* compartidos por un pentágono y un hexágono. Los enlaces 6-6 son más cortos (1,39 Å) que los enlaces 5-6 (1,43 Å) y son más parecidos a los dobles enlaces por lo cual la mayoría de las adiciones se llevan a cabo en un enlace 6-6.

La importancia que tiene el descubrimiento de este tipos de moléculas es que abre un nuevo campo de posibles aplicaciones en la elaboración de nuevos tipos de polímeros, superconductores, estructuras con metales o con otros átomos atrapados dentro de estos agrupamientos de carbono, así como nuevos catalizadores, productos farmacéuticos y otras posibles aplicaciones industriales.

MÉTODOS DE SEPARACIÓN Y APLICACIONES INDUSTRIALES DEL BENCENO Y DERIVADOS.



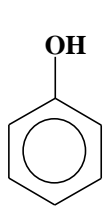




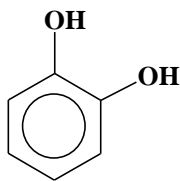
BIBLIOGRAFÍA.

- ◆ Ege, Seyhan. **Química Orgánica: Estructura y Reactividad.** Tomo II. Editorial Reverté S.A.
- ◆ Hart. Craine. Hart. **Química Orgánica.** Editorial McGraw-Hill.
- ◆ Kikuchi, Shigeaki. *A History of the Structural Theory of Benzene. The Aromatic Sextet Rule and Hückel's Rule.* *Journal of Chemical Education* (Febrero 1997), Vol. 74, N° 2, pp. 194.201.
- ◆ Primo Yúfera, E. **Química Orgánica Básica y Aplicada.** Tomo I y II. Editorial Reverté S.A.
- ◆ Solomons, T.W.G. **Fundamentos de Química Orgánica.** Editorial Limusa.
- ◆ Vollhardt, K.P.C. **Química Orgánica.** Editorial Interamericana-McGraw-Hill.
- ◆ Wade, L.G. **Química Orgánica.** Editorial Prentice-Hall.

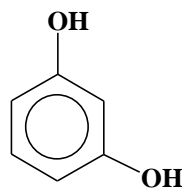
Los **Fenoles** son compuestos que resultan de la sustitución de un hidrógeno de un anillo aromático por un grupo hidroxilo (-OH).



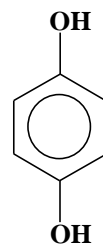
fenol
P. eb: 182°C



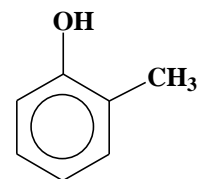
catecol
P. eb: 240°C



resorcinol
P. eb: 277°C

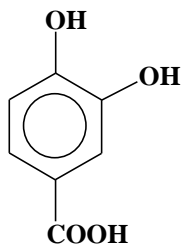


hidroquinona
P. eb: 286°C

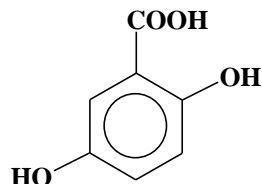


o-cresol
P. eb: 191°C

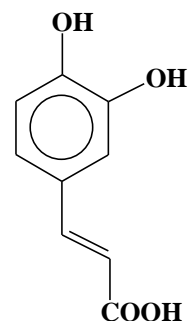
Son compuestos que están presentes en gran medida en la naturaleza, donde suelen ser utilizados, por ejemplo, por algunas plantas como agentes de defensa.



ácido procatéquico



ácido gentísico

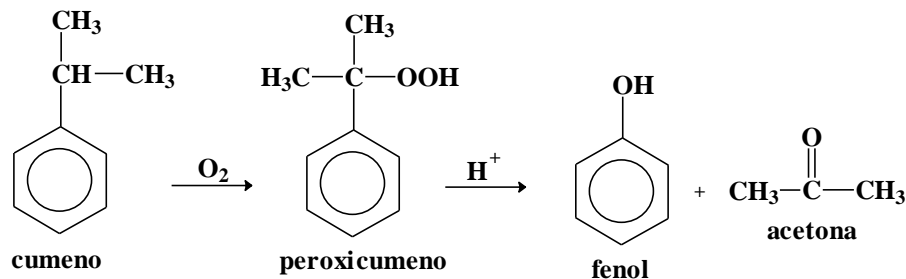
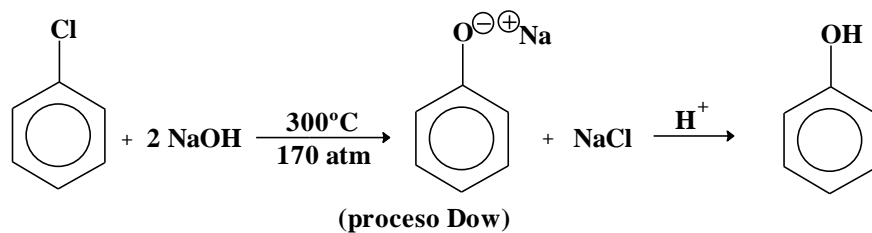


ácido cafeico

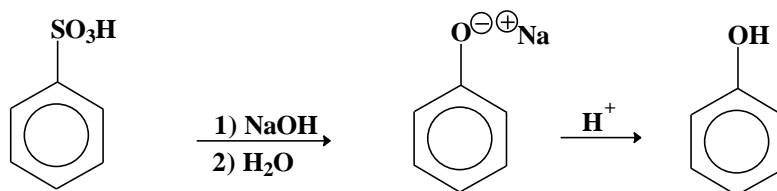
El fenol fue el primer antiséptico utilizado en cirugía, siendo además desinfectante y tóxico.

En lo que se refiere a sus propiedades físicas, los fenoles hierven más alto que los alcoholes debido a que el efecto de resonancia del anillo aromático hace que el grupo OH sea más polar. Esta mayor polaridad es también la causa de que el fenol sea más soluble en el agua, aunque los fenoles superiores son prácticamente insolubles. En el espectro infrarrojo los fenoles presentan una banda ancha característica a 3500 cm^{-1} , y en el ^1H -RMN el protón del OH fenólico suele aparecer a δ entre 2,5 y 6 ppm.

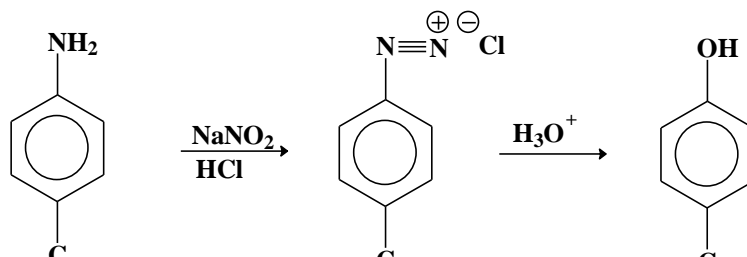
En la industria el fenol se obtiene a partir del alquitrán de la hulla por extracción con NaOH o bien por vía de síntesis mediante la hidrólisis alcalina del clorobenceno (proceso Dow) o bien por la descomposición del cumeno catalizada por ácido del peroxicumeno que se produce como intermedio.



En el laboratorio los procesos más utilizados son la fusión alcalina de ácidos arenosulfónicos con NaOH a temperaturas elevadas.

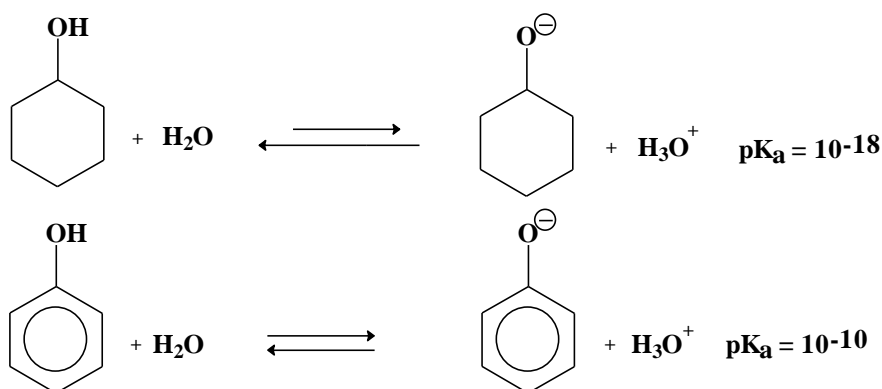


y la hidrólisis de sales de diazonio (tipo reacción de Sandmeyer).



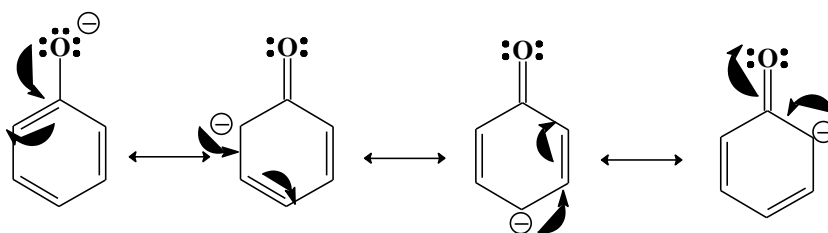
Acidez de los fenoles.

Cabría esperar que los fenoles presentaran una acidez similar a la de los alcoholes alifáticos, sin embargo si comparamos el ciclohexanol con el fenol, los cuales presentan una estructura semejante, se observa que el fenol es del orden de 10^8 veces más ácido que el ciclohexanol, incluso algunos fenoles con grupos nitro como sustituyentes pueden ser tan ácidos como los ácidos carboxílicos, así por ejemplo, el 2,4,6-trinitrofenol tiene un pK_a de 0,60, mientras que para el ácido acético es de 4,75.



Como consecuencia de esta acidez los fenoles son solubles en disoluciones acuosas de NaOH, dando fenolatos, y esta propiedad es utilizada para separar un compuesto fenólico de una mezcla de compuestos por un proceso de extracción con NaOH diluido y posterior acidulación. Sin embargo, los fenoles no reaccionan con el NaHCO_3 .

Este mayor carácter ácido que presenta el fenol es una consecuencia de que al formarse el ion fenóxido, la carga negativa originada se deslocaliza entre el átomo de oxígeno y tres átomos de carbono del anillo bencénico, estabilizándose por resonancia.

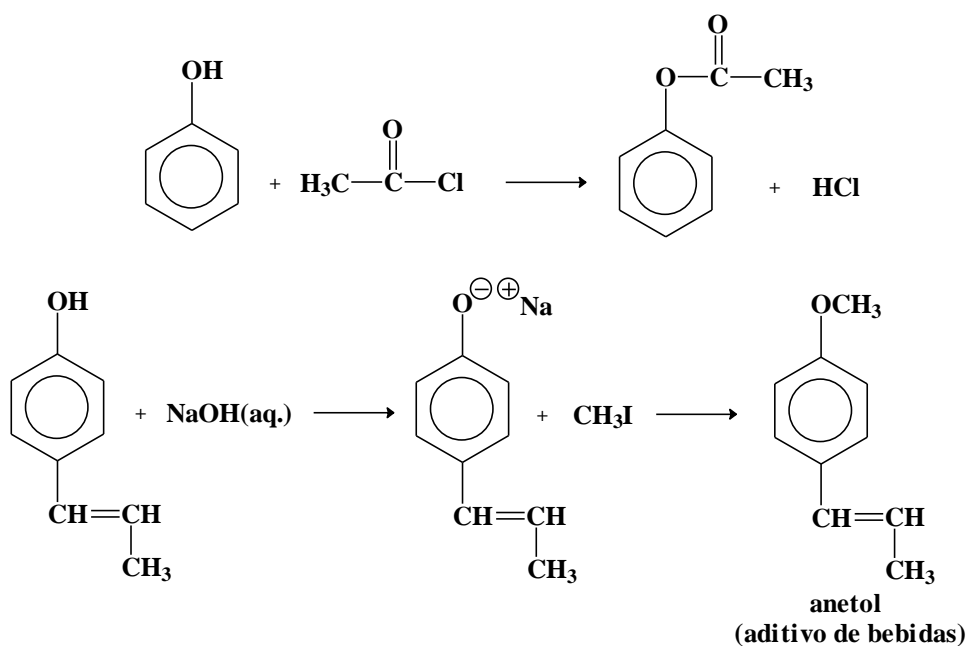


Esta capacidad para deslocalizar la carga negativa entre cuatro átomos en lugar de concentrarla en solo átomo es lo que produce un ion más estable. Como consecuencia de este efecto, los fenoles con grupos que son aceptores de electrones (-NO₂, -Cl) son más ácidos que el propio fenol por que ayudan a estabilizar la carga, mientras que los grupos donadores (-R, -NH₂) disminuyen la acidez por que desestabilizan el ion fenóxido.

Reacciones de los fenoles.

- Reacciones como alcohol.

Debido a la presencia del grupo hidroxilo, los fenoles presentan algunas reacciones similares a las de los alcoholes alifáticos como son la formación de ésteres por reacción con cloruros y de éteres por reacción con haluros de alquilo



Por otro lado, los fenoles no participan de muchas de las reacciones de los alcoholes como son las eliminaciones en medio ácido.

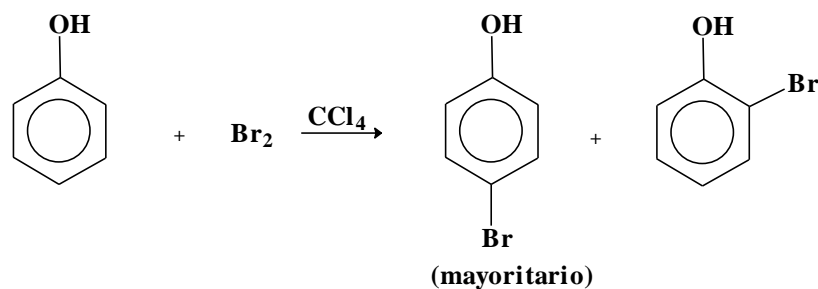
- Reacciones como aromático.

Las reacciones en el núcleo aromático de los fenoles son las típicas de la sustitución electrofílica aromática como son la halogenación, nitración, sulfonación y algunas reacciones de Friedel-Crafts, habida cuenta de la naturaleza fuertemente activadora del grupo hidroxilo sobre el anillo aromático, por lo cual los fenoles son sustratos

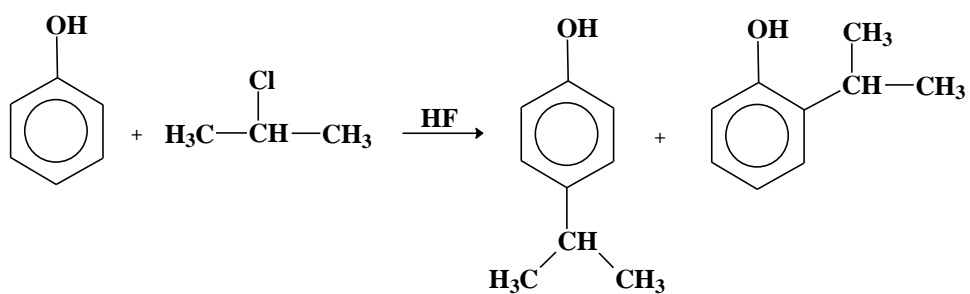


fuertemente reactivos en este tipo de reacciones, tal es así, que generalmente los fenoles se alquilan o acilan con catalizadores de Freidel-Crafts relativamente débiles como el HF.

Esta reacción al estar en disolución el fenol tiene lugar a través de ion fenóxido por lo cual es aun más reactiva. Si la reacción tiene lugar en forma ácida ya no interviene el ion fenóxido y se produce la halogenación normal.



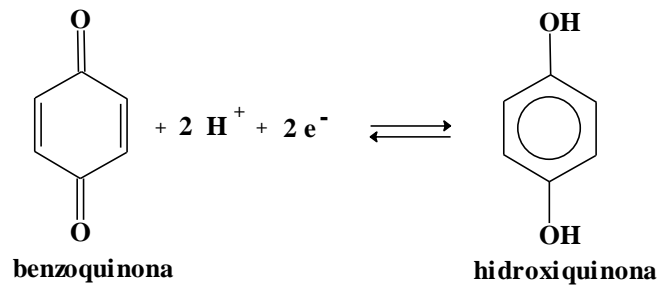
El problema que presentan las acilaciones es que el rendimiento es bajo, salvo excepciones, debido fundamentalmente a que compete la esterificación del grupo hidroxilo.



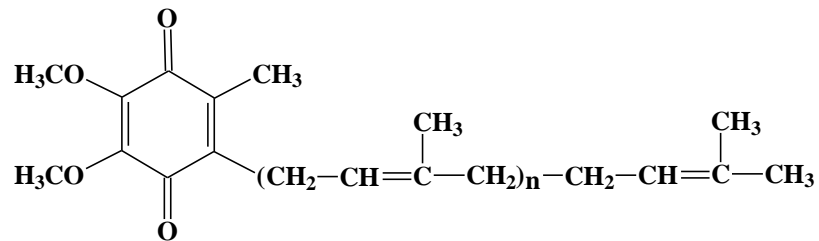
- *Reacciones de Oxidación.*

Los fenoles son especialmente susceptibles hacia la oxidación originando tipos diferentes de compuestos que los que se obtienen por oxidación de los alcoholes alifáticos. Cuando se trata el fenol con cualquier oxidante energético se obtiene como resultado una **2,5-ciclohexadieno-1,4-diona** conocido como **quinona**. Estos

productos son muy abundantes en la naturaleza, ya que actúan como reactivos biológicos de equilibrio de oxidación-reducción.

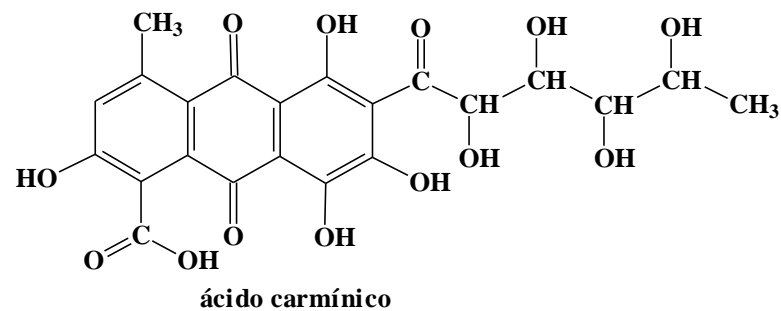
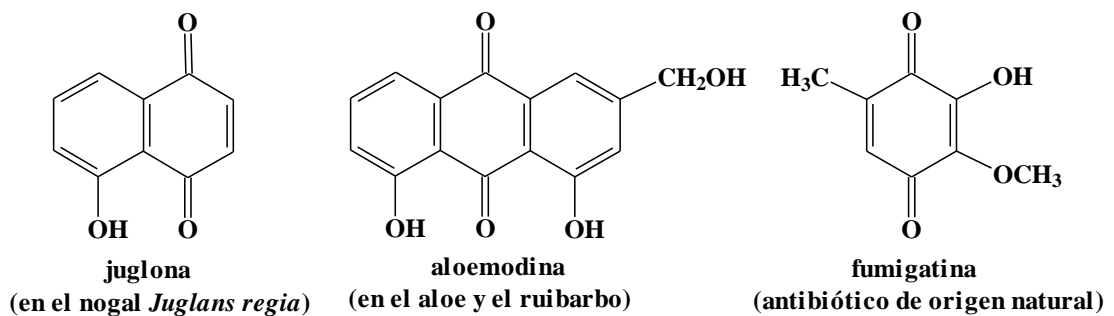


Ejemplo de ello lo tenemos en las *ubiquinonas* que actúan como agentes oxidantes bioquímicos en los procesos de transferencia electrónica relacionados con la producción de energía.



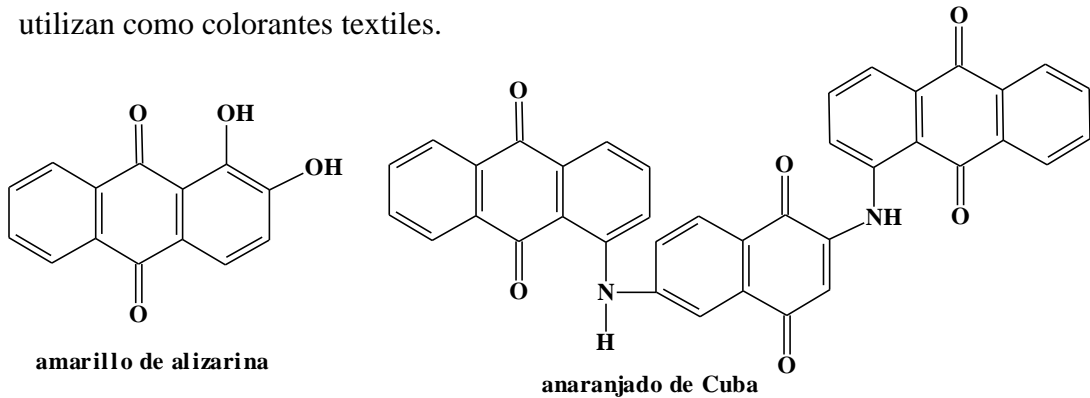
Ubiquinonas (n = 6 a 9 unidades de isopreno)

otras quinonas naturales son:



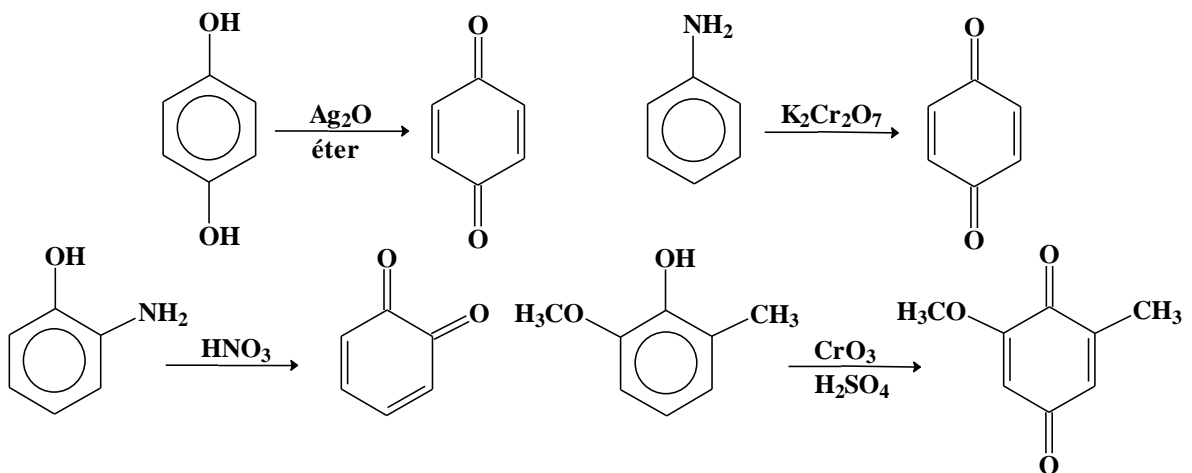
(aislado de la cochinilla, *Coccus cacti*, parásito de la chumbera)

muchas de estas quinonas, como el ácido carmínico, se utilizaron como colorantes naturales de ahí que se asocie a las estructuras de las quinonas con el color lo cual es debido fundamentalmente a un sistema cíclico de enlaces conjugados. Este sistema resonante y el color resultante se incrementan cuando se introducen en la estructura grupos donadores de electrones, por esa razón muchos derivados quinónicos se utilizan como colorantes textiles.

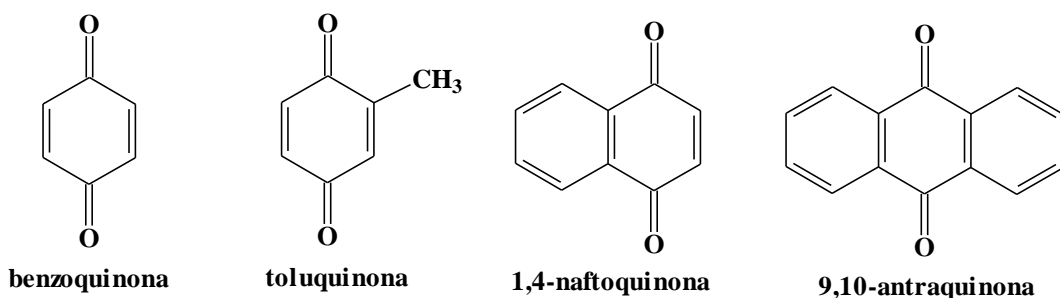


Métodos de obtención de las quinonas.

Los métodos para la obtención de las quinonas se basan en la oxidación de los correspondientes difenoles, así como de aminas y aminofenoles con diferentes oxidantes.



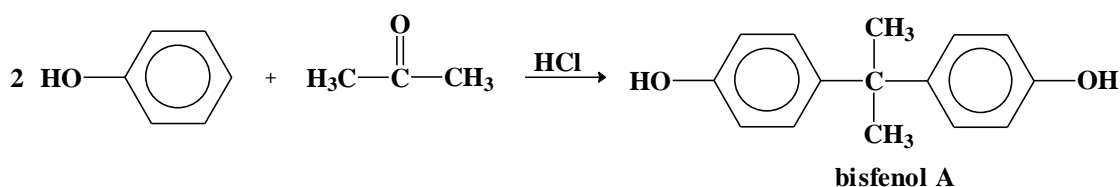
Las quinonas se nombran dependiendo del compuesto del cual derivan, así si derivan del benceno tenemos las *benzoquinonas*, si derivan del tolueno, *toluquinonas*, si del naftaleno *naftoquinonas*, si del antraceno, *antraquinonas*.



Aplicaciones industriales de los fenoles y quinonas.

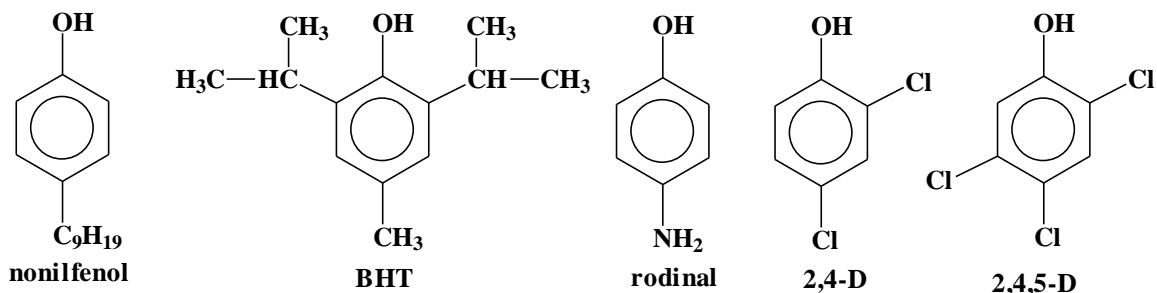
Los fenoles se utilizan fundamentalmente en la fabricación de plásticos, resinas, detergentes, etc. Los cresoles y naftoles se obtienen en menor medida y constituyen productos intermediarios en la fabricación de diferentes herbicidas, plastificantes, colorantes, etc.

Así, el fenol se utiliza fundamentalmente para obtener resinas y plásticos fenólicos (baquelitas). Se emplea también para obtener bisfenol A (2,2-difenolpropano). Este producto es la base para la elaboración de las resinas epoxi y policarbonatos.



Por reacción con alqueno de cadena larga se pueden obtener alquilfenoles. Uno de los más importantes es el nonilfenol que se utiliza para la elaboración de antioxidantes y anticorrosivos.

Otras aplicaciones del fenol y sus derivados son como antioxidantes de los alimentos como el BHT, fungicidas, herbicidas como el 2,4-D y el 2,4,5-D, como reveladores en fotografía como el rodinal.



Las principales aplicaciones de las quinonas son en la elaboración de colorantes por diferentes procesos, sulfonación, aminación, etc., fundamentalmente de la antraquinona. La 1-aminoantraquinona se usa como aditivo para plásticos de poliestireno

con el objetivo de conseguir que sean sensibles a la luz y los convierta en sustancias fotodegradables, evitando así su acumulación como residuos sólidos.

BIBLIOGRAFÍA.

- Primo Yúfera, E. *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la Industria*. Editorial Reverté (1995).
- McMurry, J. *Química Orgánica*. Grupo Editorial Iberoamericano (1993).
- Wade, L.G. *Química Orgánica*. Ed. Prentice-Hall (1993).