



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

LOS COMPUESTOS AROMATICOS, SU REACTIVIDAD,
SUS REACCIONES Y APLICACIONES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

ERÉNDIRA CLEMENTE CONTRERAS

ASESOR: Dr. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA

MEXICO D.F.

MARZO

AGRADECIMIENTOS:

A MIS PADRES

Un infinito agradecimiento a las personas que me dieron la vida, que me han apoyado y creído en mí con paciencia y cariño.

A MI ESPOSO

Por su apoyo, amor y comprensión a lo largo de mi carrera profesional, gracias corazón.

A MIS HIJOS

Por ser el estímulo mas grande para no dejarme vencer y ante todo terminar con lo que ya había comenzado.

A MIS HERMANOS

Por brindarme su apoyo siempre, regañarme cuando lo merecía y hacerme reír cuando lo necesitaba.

A MI FAMILIA POLITICA

Por todo su apoyo y comprensión durante estos dos años de estar junto a ellos.

AL Dr. ELOY VAZQUEZ LABASTIDA

Asesor de la presente tesis: Por su apoyo y confianza para que esta tesis fuera una realidad.

AL PROFESOR ALVARO DE JESUS CRUZ

Por su enseñanza, confianza y buenos consejos, gracias.

AL PROFESOR JESUS MORALES INFANTE

Por todo su apoyo y por ayudarme a resolver dificultades.

AL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Porque siendo parte de él hoy me permite la culminación de esta tesis y de mi carrera profesional.

INDICE

	PAGINA
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
I.- ESTRUCTURA Y CONCEPTO DE AROMATICIDAD	5
II.- FUENTES DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS SUS PROPIEDADES Y SUS REACCIONES.	50
III.- EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES Y ORIENTACIÓN	60
IV.- DERIVADOS AROMÁTICOS NO BENCÉNICOS Y BENCÉNICOS POLINUCLEARES.	70
V.- PRINCIPALES APLICACIONES DEL BENCENO Y MÉTODOS INDUSTRIALES DE SUS DERIVADOS.	80
VI.- FULERENOS Y FENOLES	90
CONCLUSIONES	100
BIBLIOGRAFÍA	102

LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS, SU REACTIVIDAD, SUS REACCIONES Y APLICACIONES

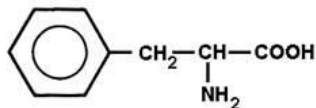
Resumen.

La denominación de compuestos aromáticos, en la actualidad, no tiene nada que ver con el olor, sino con un conjunto de propiedades que deberán ser estudiadas con mayor detalle para su total comprensión.

La nominación de aromáticos data de los primeros compuestos de este tipo que fueron descubiertos, que se caracterizaban porque las fuentes de donde se obtenían tenían olores agradables en algunos casos y en otros era el propio hidrocarburo el que poseía el aroma agradable, por ejemplo: La goma de benzoina (bálsamo que se obtiene de la resina de un árbol que crece en Java y Sumatra). La benzoina es una palabra derivada del francés benjoin, la cual a su vez proviene del árabe luban jawi, que significa incienso de Java, el ácido benzoico es inodoro, pero puede aislarse fácilmente de la mezcla que constituye el material de la benzoina.

El tolueno se obtiene del bálsamo de tolú, que se obtiene del árbol de tolú de América del Sur y ese bálsamo al igual que el tolueno tiene olor agradable.

Los hidrocarburos aromáticos y sus derivados se encuentran presentes en muchas fuentes; petróleo, animales y plantas y muchos de ellos o sus derivados constituyen compuestos importantes de estos organismos o también medicamentos de gran aplicación, por ejemplo: La fenilalanina (aminoácido esencial) tiene en su estructura un componente aromático:



Cuando el organismo humano no puede oxidar a la fenilalanina a tirosina, ésta se acumula y alcanza niveles excesivos en sangre y orina provocando retraso mental. Si la enfermedad se detecta a tiempo, controlando la dieta, se evitan las consecuencias negativas de esta enfermedad.

La riboflavina o vitamina B-2 (tiene también un componente aromático), la riboflavina, es un pigmento amarillo que se encuentra en el hígado, levaduras y germen de cereales. En el suero de la leche y se le denomina como lactoflavina y está presente en huevos, carnes y vegetales., su defecto en el organismo provoca índice reducido de crecimiento y dermatitis, fotofobia, conjuntivitis, etc.

Los hidrocarburos aromáticos no tienen aplicación médica directa pero sirven, muchos de ellos, como materias primas para su fabricación, algunos otros tiene otras aplicaciones como los que a continuación se describen.



El representante por excelencia de los hidrocarburos aromáticos es el benceno C_6H_6 y por lo tanto su conocimiento y aplicación es vital para poder definir adecuadamente a la denominada química aromática o química del benceno.

Introducción.

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 de alumbrado, que era el combustible que se empleaba en las lámparas de gas. El resultado del análisis elemental realizado a dicho compuesto mostro una proporción de carbono e hidrógeno de 1:1, lo cual resultaba ser inusualmente pequeña, ya que esto teóricamente correspondería a una fórmula empírica descrita así **CH**.

Posteriormente Mitscherlich sintetizó el mismo compuesto, calculo la densidad de vapor, lo que le permitió obtener el peso molecular que era aproximadamente de 78, lo 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.

Para finales del siglo XIX se fueron descubriendo otros muchos compuestos que parecían estar relacionados con el benceno pues tenían bajas relaciones de hidrógeno a carbono y desprendían aromas agradables, además de presentar la característica de que se podían convertir en benceno o compuestos afines. A este grupo de compuestos se le llamo **aromáticos** por presentar aromas agradables. Posteriormente el estudio de la estabilidad que presentaban estos compuestos, llevo consigo que el término *aromático* se utilizara para designar a compuestos que presentaban una estabilidad 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 benceno y todos aquellos compuestos que presentan un comportamiento químico similar, dan lugar a la serie denominada "**Química 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, en una o más posiciones del anillo bencénico progenitor (formándolos: *derivados aromáticos polinucleares*).

Los hidrocarburos aromáticos se caracterizan por su tendencia a la sustitución electrofílica, a diferencia de los hidrocarburos alifáticos que como es conocido presentan principalmente reacciones muy específicas de adición y/o sustitución.

I.- Estructura y concepto de aromaticidad.

Aunque el benceno se conoce desde 1825, y que sus propiedades físicas y químicas son las mas 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, que para poder resolver el problema del benceno, estas cadenas carbonadas suelen a veces cerrarse formando anillos. Ya para esta época se habían propuesto que para representar a la estructura del benceno las siguientes estructuras, como lo muestra la figura no. 1:

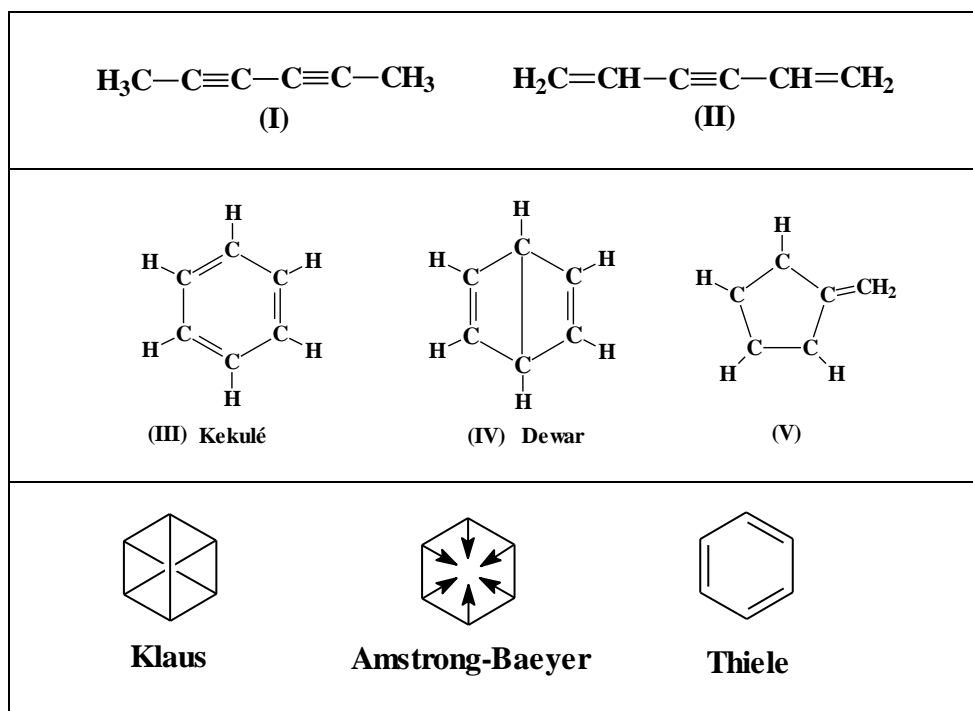


Figura no. 1. Estructuras propuestas para el benceno

Todos estos intentos por representar a la estructura del benceno representaban las distintas formas en que se trataba de reflejar la inercia propia de la 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 permitió ir descartando estas posibles estructuras. Cuando se determinó por primera vez que el benceno genera sólo un producto mono bromado, como se describe en la reacción de la figura no. 2:

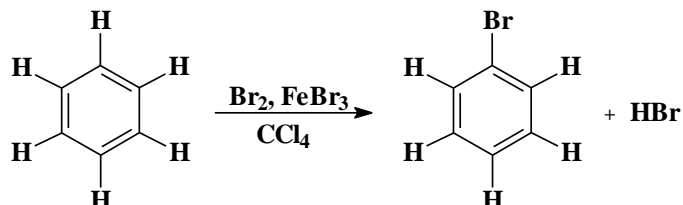
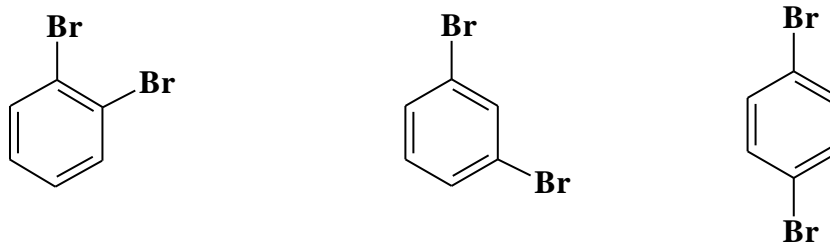


Figura no. 2. Reacción de bromación del benceno

Como se puede apreciar en la reacción solamente, 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 y descritas en la figura no. 1.

Asimismo el benceno reacciona nuevamente con el halógeno para dar tres derivados di sustituidos isómeros de fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ o $\text{C}_6\text{H}_4\text{XZ}$ (como lo describen las formulas de la figura no. 3). Este comportamiento esta de acuerdo con la estructura III, propuesta y descrita en la figura no. 1.



1,2-dibromobenceno

1,3-dibromobenceno

1,4-dibromobenceno

Figura no. 3. Isómeros di sustituidos del benceno.

La estructura III a su vez solo permitirá la existencia de dos isómeros 1,2-dihalogenado, que serían, los descritos en la figura no. 4:

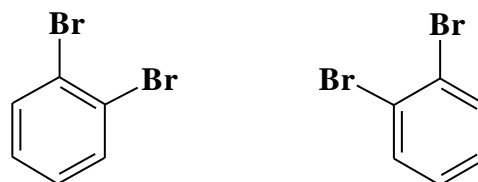


Figura no. 4. Isómeros di halogenados 1,2 del benceno

Aunque 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 di bromado, como sucedería en la reacción que ejemplifica el hecho de la figura no. 5.

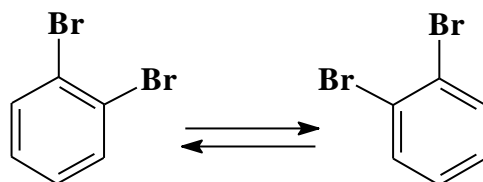


Figura no. 5. Reacción de equilibrio del derivado di bromado del benceno.

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 todos son iguales (1,397 Å) y que además 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 las dos estructuras, como se puede apreciar en la figura no.6:

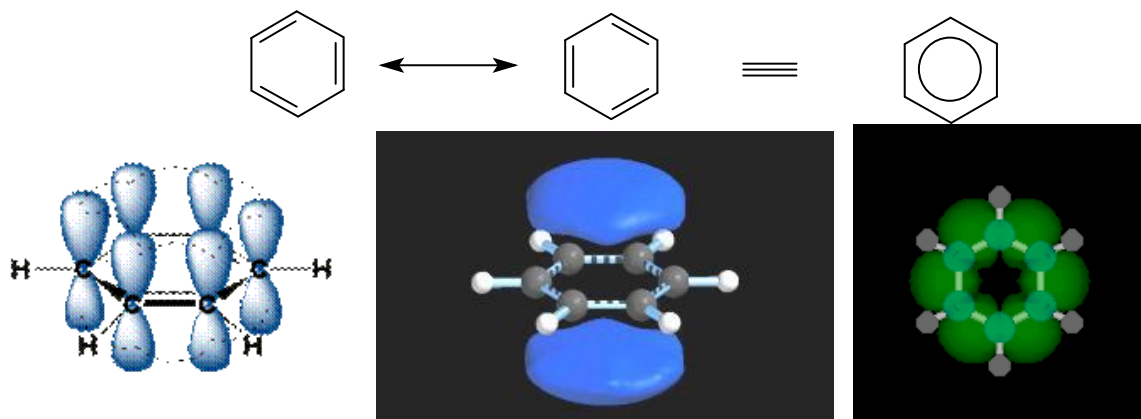


Figura no. 6. Híbrido de resonancia del benceno y nuevas determinaciones de su estructura.

De tal forma que los electrones π del benceno están deslocalizados a lo largo de su estructura, y por lo tanto el orden del 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 como un hexágono con un círculo, lo que sucede es que para una mejor comprensión del comportamiento y para poder explicar algunos mecanismos de reacción, actualmente a nivel mundial se hace uso frecuente sobre todo en la academia 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 descrito hasta este punto, el benceno consiste de 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 iguales de 120° , como lo muestran las estructuras descritas en la figura no. 7.

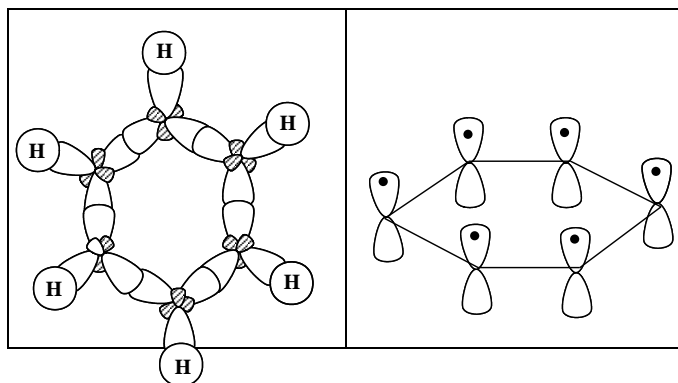


Figura no. 7. Enlace y descripción de los átomos de carbono en la molécula de benceno.

Como consecuencia y tal como se puede apreciar en figura del lado derecho 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 que la estructura de Kekulé, presenta tres enlaces dobles que representarían 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 reacciones, descritas en la figura no. 8, donde se le compara con un alqueno cíclico.

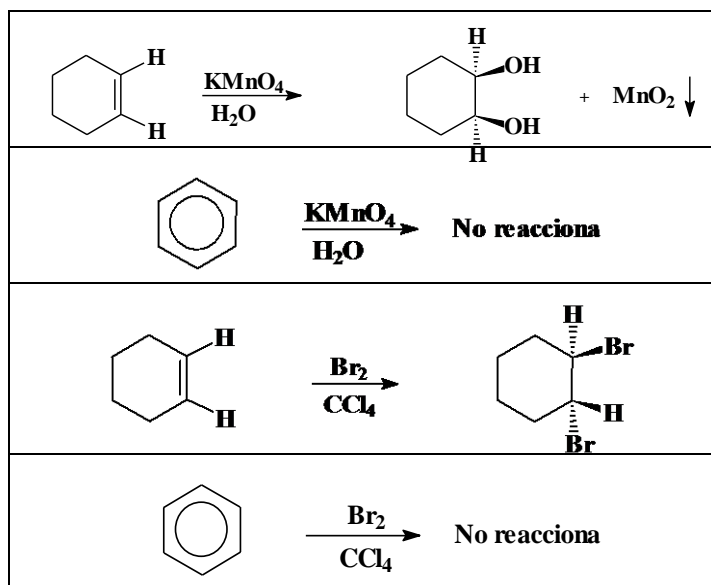


Figura no. 8. Reacciones de comparación del benceno con alquenos cíclicos y su comportamiento.

Esta gran estabilidad que presenta el benceno viene confirmado por el hecho de que su calor de hidrogenación es menor que la del 1, 3-ciclo hexadieno. Si consideramos que la energía de hidrogenación del ciclo hexeno es de -28.6 kcal/mol teóricamente la energía del benceno partiendo de la estructura de Kekulé debería ser de -75.8 kcal/mol, cuando en realidad es de -49.8 kcal/mol, lo indica es que esta molécula tiene 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 elevadas.

1.1.- 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 dobles y sencillos mostrarían una estabilidad similar. A estos compuestos se les denominó "**anulenos**". Así, el benceno al tener seis átomos de carbono sería el [6] anuleno, el ciclo butadieno al tener cuatro se le llamo [4] anuleno, el ciclo octatetraeno [8] anuleno y así sucesivamente, como lo muestran sus estructuras representadas cada una de ellas en la figura no. 9.

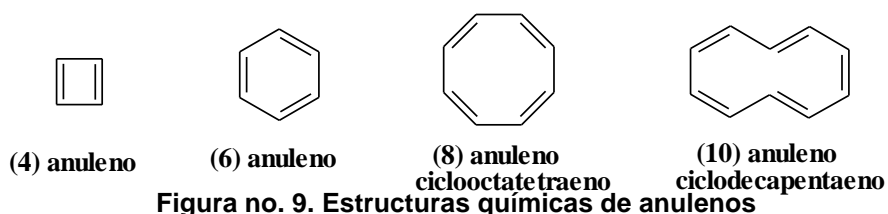


Figura no. 9. Estructuras químicas de anulenos

Ahora bien, para que los dobles enlaces sean conjugados, el anuleno debe de ser plano con el objeto de que los orbitales **p** sin hibridizar de cada átomo de 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 ciclo butadieno a bajas concentraciones en fase gaseosa y cuyas moléculas que se atrapan en argón a temperaturas muy bajas, lo cual muestra de que no se trata de un compuesto muy estable o fácil de aislar.

En el caso del ciclo octatetraeno se ha comprobado experimentalmente que reacciona como un polieno normal, es decir, en reacciones de adición el bromo se adiciona fácilmente y el KMnO_4 oxida fácilmente sus dobles enlaces.

Esta evidencia experimental pone de manifiesto que dicho compuesto no puede ser plano, siendo su conformación más estable, como la que se describe en la figura no. 10 denominada forma de tina, lo cual implica que los orbitales **p** no se pueden solapar de forma adecuada para originar los enlaces π .

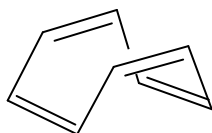


Figura no. 10. Estructura de tina para el ciclo octatetraeno

De todo esto se deduce que la posibilidad de presentar resonancia no es suficiente para explicar la estabilidad explícita que muestra un anillo aromático.

Para considerar un compuesto como aromático, una de las características más determinantes es la presencia de un anillo que implique la presencia de 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 con los siguientes requisitos:

- 1.- Su estructura debe ser cíclica y debe contener un cierto número de enlaces conjugados π .
- 2.- Cada átomo en el anillo debe tener un orbital **p** que no se ha hibridado (por lo general los átomos del anillo presentan hibridación sp^2 y ocasionalmente **sp**).
- 3.- Los orbitales **p** no hibridados deben solaparse o superponerse 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 o sobreposición sea efectiva.
- 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 **“anti aromático”** 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 ciclo butadieno cumple con los tres primeros requisitos de un anillo continuo de orbitales **p** que se superponen, pero la deslocalización de los electrones π ocasiona un aumento de la energía electrónica. El ciclo butadieno es menos estable que su equivalente de cadena abierta, cuya descripción estructural se describe en la figura no. 11.



Figura no. 11. Estructura del ciclo butadieno y butadieno.

Las estructuras aromáticas son más estables que sus análogos de cadena abierta. Así, se establece que el benceno es más estable que el 1,3,5-hexatrieno, cuyas estructuras quedan descritas en la figura no. 12.

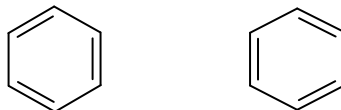


Figura no. 12. Estructura del benceno y su trieno lineal de seis carbonos.

Un compuesto cíclico que no tiene un anillo continuo de orbitales **p** que se puedan solapar, no puede ser aromático ni anti aromático. Se dice entonces que es **“no aromático”** o alifático. Su energía electrónica es similar a la de su equivalente de cadena abierta. Así, el 1,3-ciclohexadieno es casi tan estable como el cis, cis-2, 4-hexadieno, cuyas estructuras las podemos apreciar en la figura no. 13.



Figura no. 13. Estructuras del 1,3-ciclohexadieno y el cis,cis-2,4-hexadieno

Con el objeto de poder predecir que anulenos y compuestos afines son aromáticos y cuales anti aromáticos, 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 anti aromático, es decir, debe tener un anillo continuo de orbitales **p** que se superponen 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 anti aromáticos. 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 sobreponen como ya lo 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 ciclo butadieno tiene un anillo continuo de orbitales **p** que se sobreponen, pero tiene cuatro electrones π . La regla de Hückel predice que el ciclo butadieno es un sistema $4N$, donde $N = 1$ y por lo tanto es anti aromático.

El ciclo octatetraeno, tiene ocho electrones π , luego es por lo tanto un sistema $4N$ donde $N = 2$. Al aplicar la regla de Hückel, esta predice que es un compuesto anti aromático. Experimentalmente se ha encontrado que el ciclo octatetraeno es un hidrocarburo estable con un punto de ebullición de 152°C , pero no muestra la alta reactividad asociada a los anti aromáticos, eso es debido a que de hecho tampoco es anti aromático, y sus reacciones son las típicas de los alquenos. Como ya vimos el ciclo octatetraeno no es plano sino que presenta una forma de tina, con lo cual no se pueden sobreponer 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 la forma *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 $N = 2$, como se puede apreciar en las estructuras que lo describen en la figura no. 14.

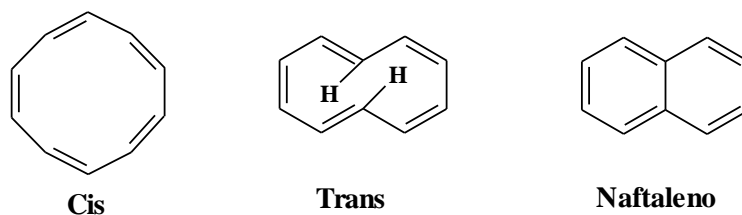


Figura no. 14. Estructuras del [10] anuleno

Como se puede apreciar en la anterior figura, 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 sí es un compuesto aromático.

II.- Fuentes de hidrocarburos aromáticos, sus propiedades y sus reacciones.

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 está constituido fundamentalmente por metano (32%) e hidrógeno (52%) se purifica haciéndolo pasar a través de una serie de columnas y luego se utiliza como combustible doméstico e industrial. El coque que es carbono casi puro, se emplea en la reducción de mineral de hierro en altos hornos par su fundición. 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 en una primera fracción de la que se extrae por destilación fraccionada la mezcla denominada BTX (Benceno, tolueno, Xileno), así como etil-benceno. En las siguientes fracciones y por extracción con NaOH se obtienen fenoles y un residuo. Finalmente en las siguientes fracciones y por procesos de cristalización se obtienen naftaleno y fenantreno.

La otra fuente importante de obtención 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 cantidades menores, naftaleno y antraceno. La mayor parte de las mezclas BTX que se producen en las refinerías se suelen obtener fundamentalmente por los denominados procesos de reformación catalítica y desintegración con vapor.

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 muy específicos. Ejemplos de algunos de ellos, los tenemos en algunos colorantes y entre los que más se han empleado desde la antigüedad encontramos; el púrpura de Tiro que se extraía de un molusco, el *Murex brandaris* (cañaila) y el azul índigo que se extraía de distintas especies de la planta del índigo, concretamente de la *Indigofera tinctoria* y cuyas estructuras se describen en la figura no. 15.

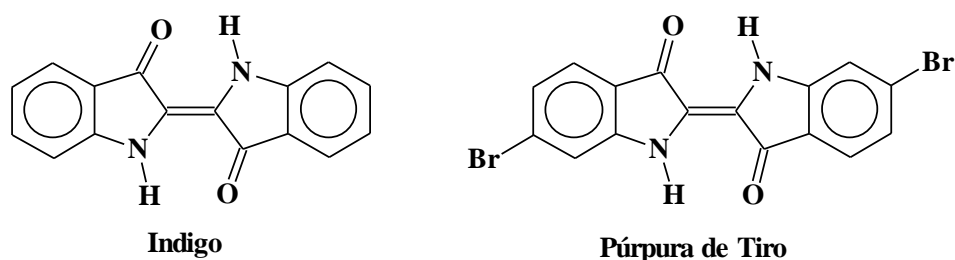


Figura no. 15. Estructuras de compuestos aromáticos obtenidas de fuentes renovables.

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 grana cochinilla, que es un colorante escarlata que se obtiene después de secar y pulverizar las cochinillas de la especie *Coccus cacti* y que también se emplea en la industria alimentaria (yogurts, dulces, refrescos, etc.) y en la cosmética.

La primera síntesis de 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 des hidrogenación de derivados del ciclo hexano, empleando como catalizadores S, Se y Pd, como se muestra en la serie de reacciones que ejemplifican el hecho y englobadas de la figura no. 16.

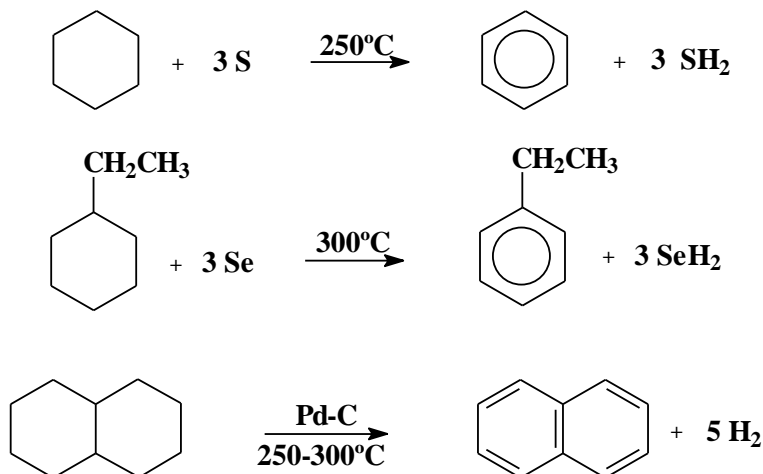


Figura no. 16. Reacciones para la obtención catalítica de benceno.

Puesto que los derivados del ciclo hexano se pueden obtener por la vía de las síntesis, este procedimiento nos genera un método para preparar sustancias aromáticas específicas.

II.1.- 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 compuestos alifáticos como consecuencia de su 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 sus compuestos alifáticos similares y por lo tanto, se empaican mejor en las estructuras cristalinas y muestran puntos de fusión más elevados. Así, el hexano funde a -95°C , mientras que el benceno lo hace a 6°C . Como consecuencia misma de su estructura los bencenos *para* di-sustituidos son más simétricos que los isómeros *orto* y *meta*, y por lo 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 dicloro-bencenos 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, tal y como se describe en la figura no. 17.

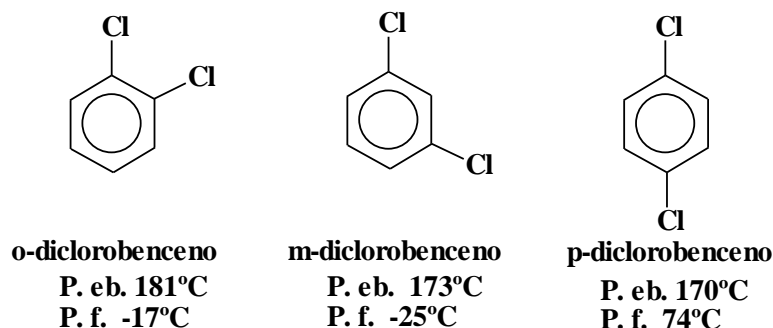


Figura no. 17. Estructuras y propiedades físicas de los derivados di halogenados del benceno.

El benceno y los 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 benzoico, son moderadamente solubles.

II.2.- 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 las de **sustitución electrofílica**, tal y como lo muestra la descripción del comportamiento del benceno en una reacción típica de sustitución electrofílica, descrita en la figura no. 18.

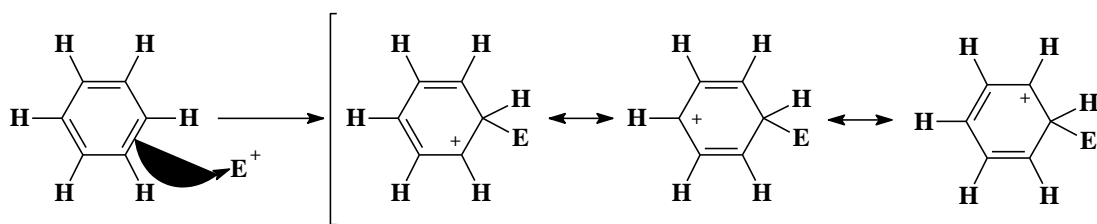


Figura no. 18. Comportamiento del benceno ante el ataque electrofílico

Al reaccionar el anillo aromático con un reactivo electrofílico fuerte produce un carbocatión estabilizado por resonancia (Complejo σ), ya que el electrófilo 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 la continuidad de los orbitales p , en el mismo. Esta falta de aromaticidad contribuye a que el ataque electrofílico sea muy endotérmico, ya que se supone hay una 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 nuevo producto de sustitución.

Esto se puede conseguir mediante una base que capture un protón, procediendo a la regeneración del anillo aromático, como lo describe el final de la reacción en la figura no. 19.

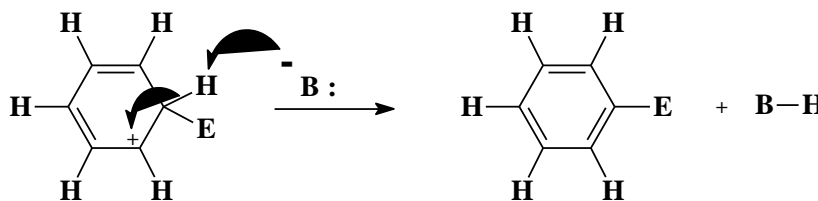


Figura no. 19. Conclusión de una reacción de sustitución electrofílica en el benceno.

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 a nivel industrial y académico. Veamos los principales casos:

II.2.- Halogenación.

El benceno en condiciones normales es inerte en presencia de halógenos, ya que dichos compuestos no son lo 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) con el objeto de originar electrófilos más potentes. Así, por ejemplo, en la bromación, el bromo por sí 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, como lo describe su acción en la reacción de la figura no. 20.

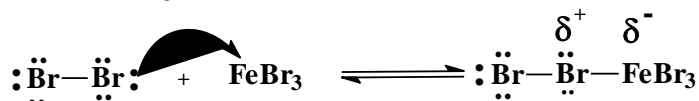
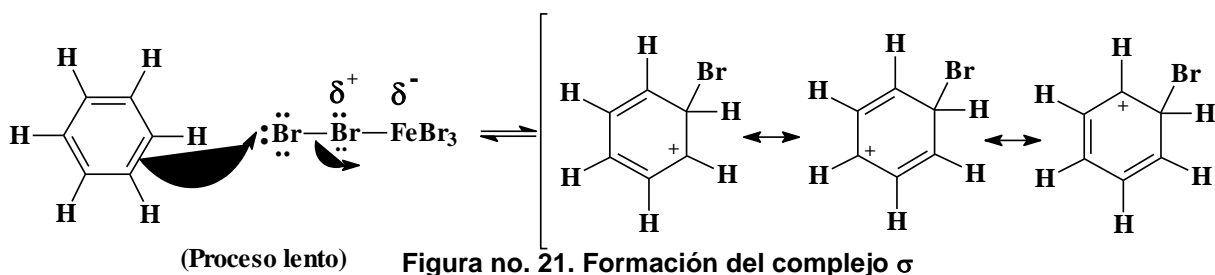
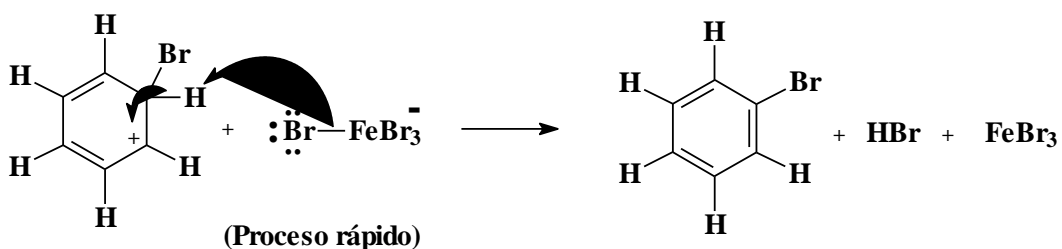


Figura no. 20. Reacción entre el ácido de Lewis y el halógeno previo al ataque electrofílico al benceno.

El ataque del benceno da lugar a la formación del complejo σ , como se puede apreciar en la reacción de la figura no. 21, que describe el hecho:



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 , como lo describe la reacción descrita en la figura no. 22.



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 vía radicales libres en los alcanos, el carácter exotérmico de la halogenación aromática disminuye al descender a lo largo de la tabla periódica. Así, la reacción de fluoración es tan exotérmica que la reacción del benceno con flúor es explosiva. La cloración se lleva a cabo de manera muy similar a la bromación, utilizándose AlCl_3 como el catalizador más frecuente, tal y como lo describe la reacción ejemplificada en la figura no. 23.

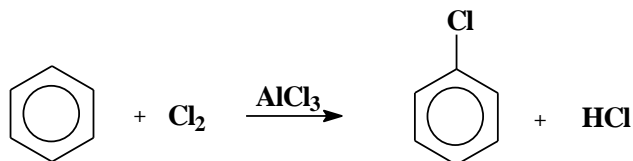


Figura no. 23. Reacción de cloración del benceno empleando AlCl_3 como catalizador.

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, como lo describe a la reacción que describe el hecho en la figura no. 24.

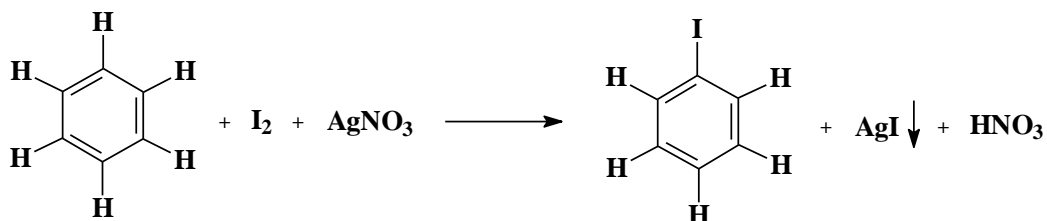


Figura no. 24. Reacción con yodo y benceno y la presencia de una sal de plata.

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, tal y como lo describe la reacción de la figura no. 25.

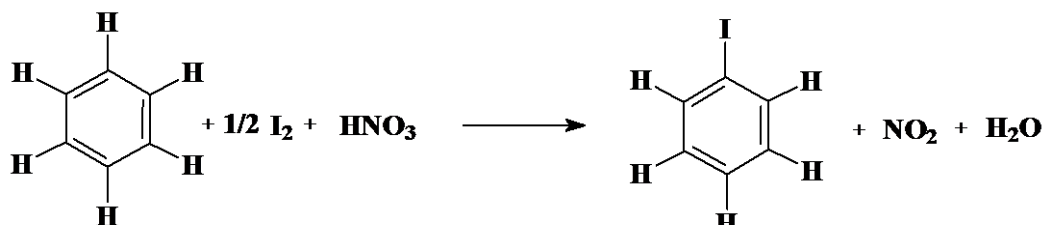


Figura no. 25. Reacción con yodo y benceno en presencia de HNO_3 , para la formación del ion yodonio

El ion yodonio se forma por oxidación del yodo con el HNO_3 , tal y como se describió en la reacción anterior, previa acción del ácido nítrico lo cual queda explícita en la reacción de la figura no. 26.

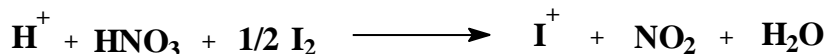


Figura no. 26. Formación del ion yodonio.

II.2.2.- Nitración.

El benceno reacciona con ácido nítrico concentrado en caliente dando nitrobenzenu 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 del 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, tal y como lo resume la reacción de la figura no. 27, que ilustra el hecho.

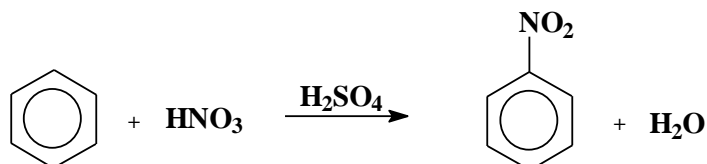


Figura no. 27. Reacción de nitración del benceno

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, como lo ilustra la reacción de la figura no 28.

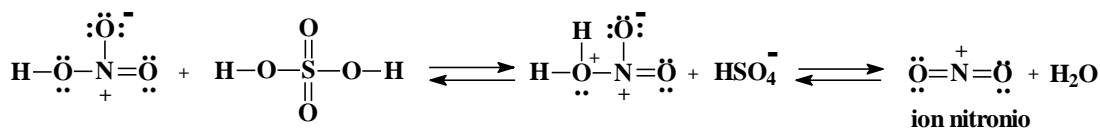


Figura no. 28. Formación del ion nitronio, por acción del ácido sulfúrico empleado en este caso como catalizador.

En una segunda etapa el ion nitronio reacciona con el benceno, en una reacción de sustitución electrofílica clásica, como se puede apreciar en la reacción que ilustra el hecho en la figura no. 29.

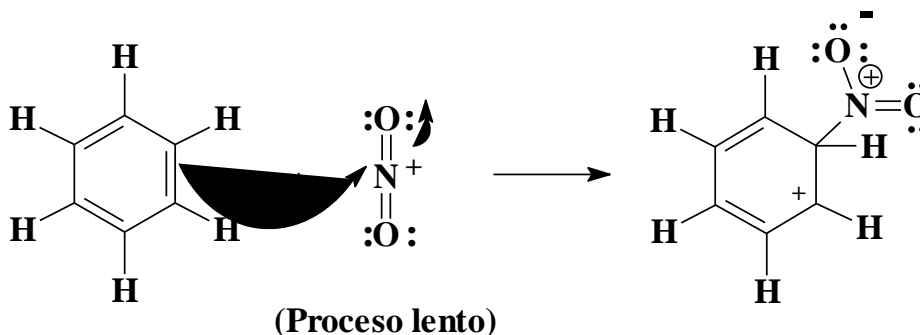


Figura no. 29. Reacción del benceno con el ion nitronio, en una reacción electrofílica clásica.

En la siguiente etapa se produce la pérdida de un protón para dar lugar a la formación del nitrobeneno, como se describe en la reacción de la figura no. 30.

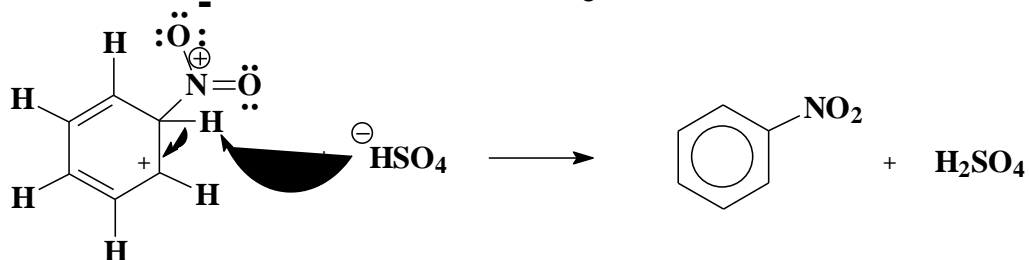


Figura no. 30. Reacción de nitración del benceno, con la recuperación del catalizador (H_2SO_4)

II.2.3.- 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, como lo describe la secuencia de la figura no. 31.

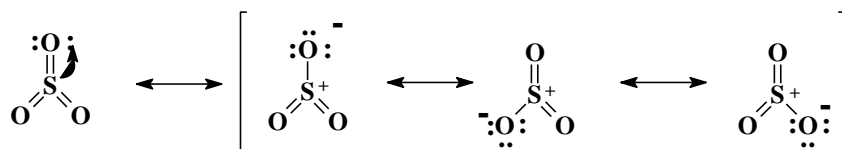


Figura no. 31. Comportamiento del SO_3 , en una reacción con el benceno

El benceno realiza el ataque al electrófilo (SO_3) para formar el complejo σ , para generar un nuevo compuesto como se ilustra en la reacción descrita en la figura no. 32:

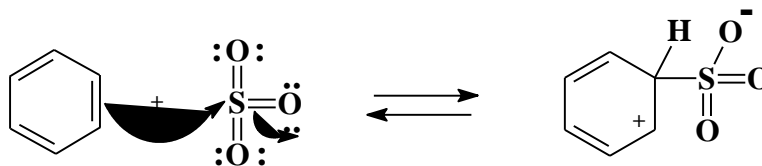


Figura no. 32. Ataque del electrófilo SO_3

La pérdida de un protón en el carbono con hibridación sp^3 y la reprotonación dará lugar al ácido bencenosulfónico, en la reacción que cierra esta etapa de hechos para la formación del ácido, tal y como lo describe la reacción descrita en la figura no. 33.

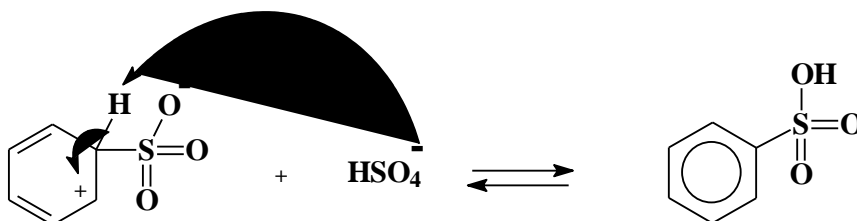


Figura no. 33. Formación del ácido bencenosulfónico

Esta reacción se puede considerar como termo-neutra; 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 origen a nuevo H_2SO_4 , que es un proceso muy exotérmico. En la práctica basta calentar el ácido bencenosulfónico con H_2SO_4 acuoso para que se revierta el proceso. Normalmente se emplea el vapor como fuente de agua y calor, que para el proceso contrario recibe el nombre de **desulfonación**, tal y como se describe en la reacción de la figura no 34.

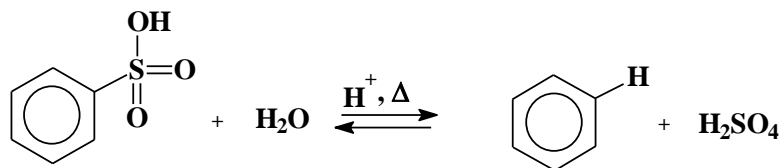


Figura no 34. Reacción de desulfonación del ácido bencenosulfónico.

La desulfonación sigue el mismo mecanismo que la sulfonación, pero con el orden en sentido contrario. Así si, 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, como lo describe la reacción, encerrada en la figura no. 35.

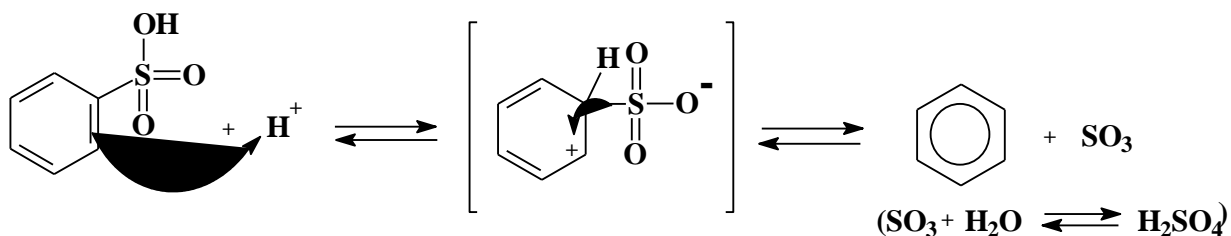


Figura no. 35. Desulfonación del ácido bencenosulfónico

La sulfonación reversible tiene utilidad en aplicaciones de síntesis en 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 principalmente para la preparación de detergentes, como se puede apreciar en la reacción de la figura no. 36, donde se muestra la formación de un detergente por neutralización del ácido bencenosulfónico.

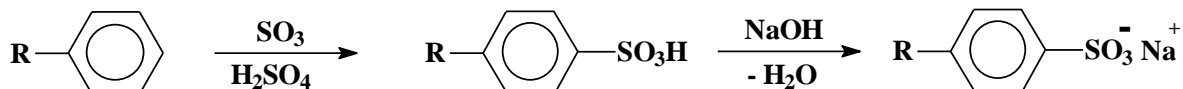


Figura no.36. Obtención de un detergente.

II.2.3.- 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, entre los que podemos citar de forma general; el AlCl_3 ó FeCl_3 , se encontró desde hace muchos años que los haluros de alquilo reaccionaban con el benceno dando alquil bencenos.

Esta reacción se le denomina alquilación de Friedel-Crafts, por ser estos autores los primeros que la reportaron, una reacción simplificada de esta reacción la encontramos resumida de manera general en la figura no. 37.

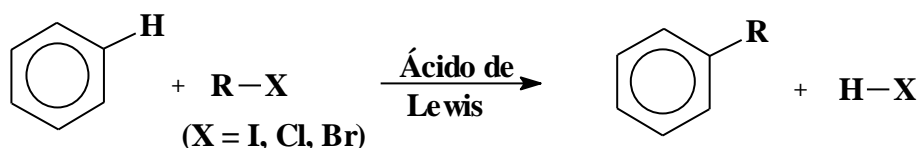


Figura no. 37. Proceso de alquilación de una *sustitución electrofílica aromática* típica de alquilación de Friedel & Crafts.

En esta reacción el proceso implica varias etapas, para lo cual vamos a iniciar con el halogenuro de alquilo y el ácido de Lewis, efectuándose para ello la reacción que describe la figura no. 38;

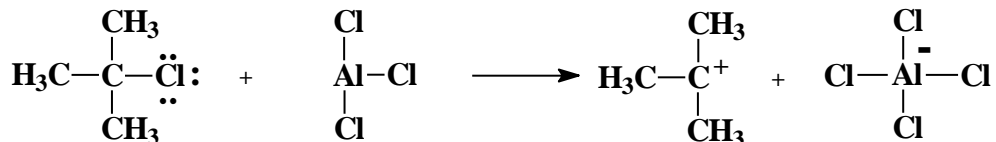


Figura no. 38. Reacción entre un halogenuro de alquilo y un ácido de Lewis.

Aquí el catión ter-butilo reacciona con el benceno para formar el correspondiente complejo σ . La pérdida de un protón nos dará el producto ter-butil benceno, regenerándose el AlCl_3 , como se describe en la siguiente secuencia de reacciones indicadas en la figura no. 39.

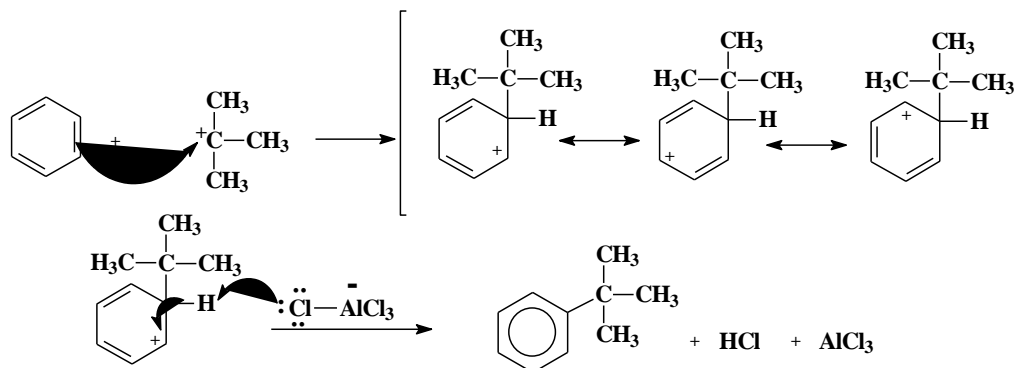


Figura no. 39. Reacción con el electrófilo y recuperación de la aromaticidad en la alquilación del benceno.

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, como lo describe la reacción, mostrada en la figura no. 40.

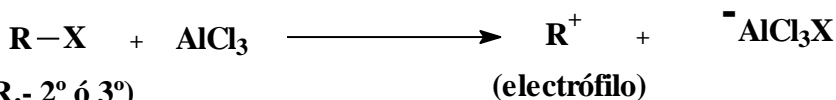


Figura no. 40. Formación del electrófilo con el haluro seleccionado y el ácido de Lewis (catalizador)

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, lo cual incluso puede llevar a un reacomodo o reajuste dentro del carbocation formado buscando su mayor estabilidad, en el caso de los haluros primarios se puede establecer como una primera opción del catalizador es la descrita en la figura no. 41.

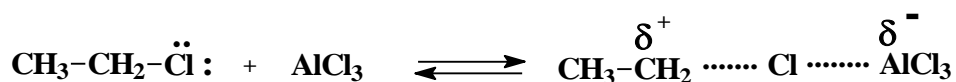


Figura no. 41. Formación del catión en un haluro primario

La siguiente etapa de ataque nucleofílico para un haluro sencillo como el cloruro de etilo y la recuperación de la aromaticidad y el catalizador se resume en las dos reacciones que se describen mediante la figura no. 42.

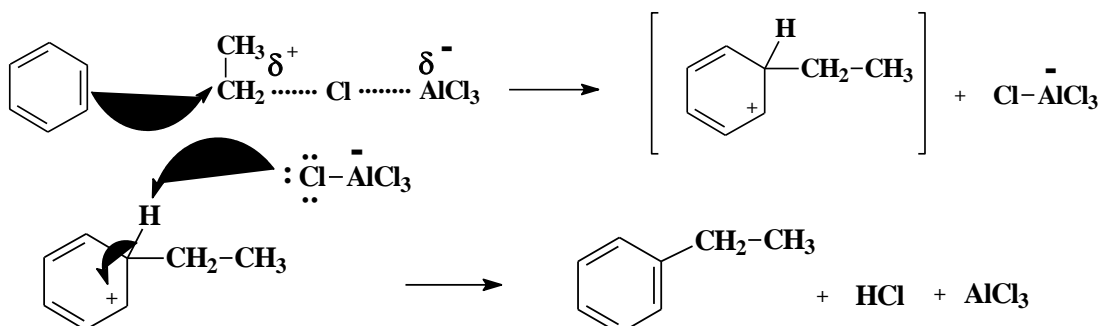
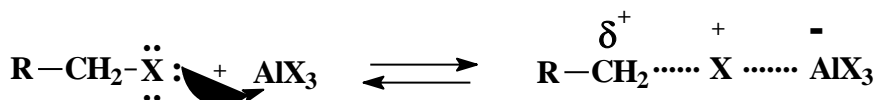


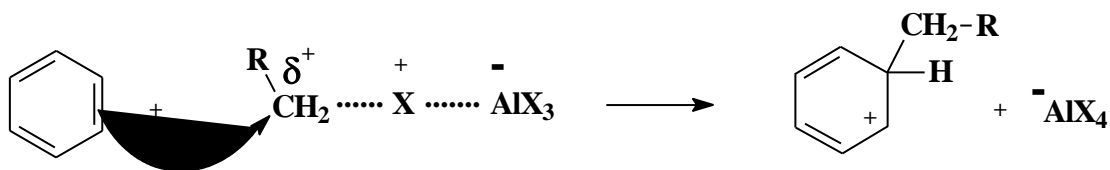
Figura no. 42. Ataque electrofilico y recuperación de la aromaticidad y el catalizador en la reacción de alquilación del benceno.

Para poder comprender de una manera más sencilla, se puede resumir, que el mecanismo de la alquilación consiste de una serie de reacciones y que dan origen al denominado mecanismo de reacción formado por las siguientes etapas, que están perfectamente descritas en la figura no. 43.

Etapa 1.- Activación del haluro.



Etapa 2.- Ataque electrofílico.



Etapa 3.- Pérdida del protón.

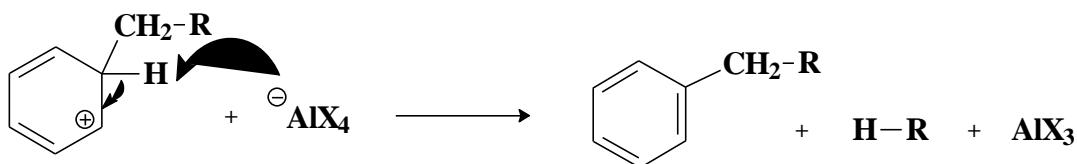


Figura no. 43. Mecanismo de reacción en la reacción de alquilación de Fredel & Crafts

De manera muy general se pueden llevar a cabo alquilaciones de Friedel & Crafts utilizando otras fuentes de carbocationes. Con mucha frecuencia se suelen emplear los dos métodos que a continuación se describen:

- 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 llevara a cabo la sustitución electrofílica. Debera recordarse que hay que seguir la regla de Markovnikov en el paso de la protonación del alqueno; de esta forma se obtiene el carbocatión más estable y que será el que alquile al anillo aromático. Un ejemplo de este proceso sería, es el que se resume y describe en la figura no 44.

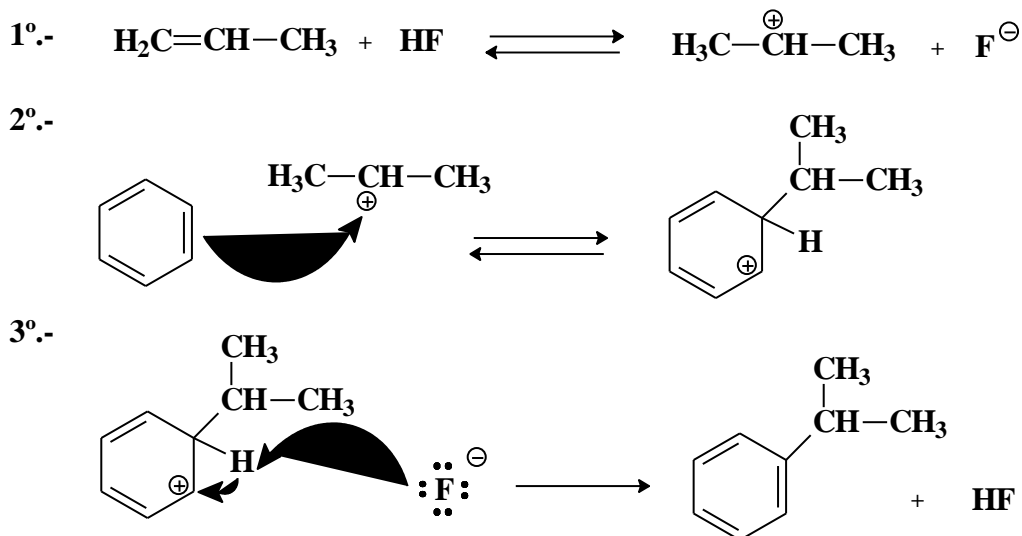


Figura no. 44. Mecanismo de reacción de la alquilación de benceno, empleando alquenos.

Los alcoholes son la otra fuente de formación de carbocationes para la alquilación de Friedel & Crafts. Los alcoholes pueden formar carbocationes cuando se les trata con un ácido de Lewis (BF_3). El carbocatión resultante reacciona con el benceno o en algunos de sus derivados activados, llevándose a cabo la sustitución. El proceso tiene lugar de acuerdo al mecanismo que se señala en la serie de reacciones englobadas en la figura no. 45.

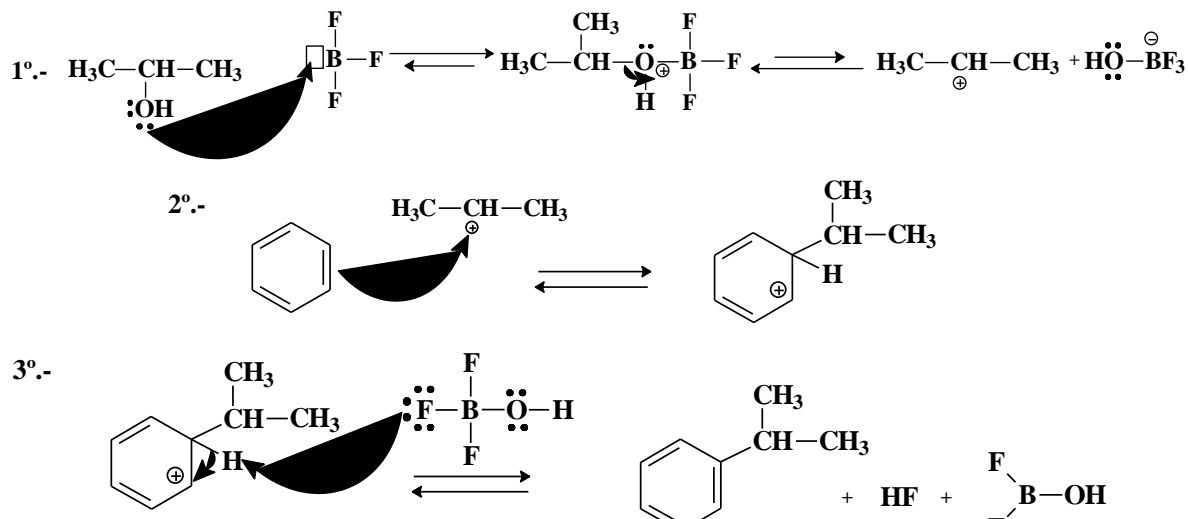


Figura no. 45. Mecanismo de reacción de una reacción de alquilación de benceno empleando alcoholes.

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 requiere de 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 mecanismos de transposición característicos de las reacciones en las que intervienen carbocationes, como se puede apreciar en las reacciones de reareglo en la alquilación del benceno con el i-cloro propano, que se describen mediante la figura no. 46.

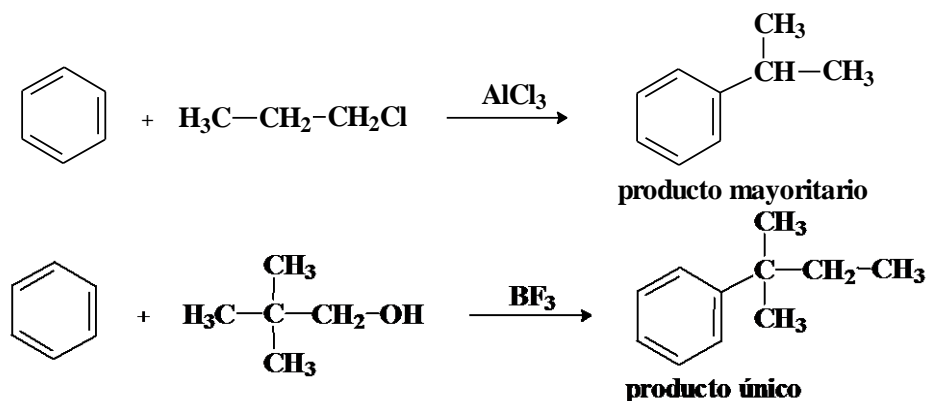


Figura no. 46. Reaccion de alquilación de benceno con reareglo empleando alcoholes.

Se pueden utilizar alquilaciones de Friedel & Crafts intramoleculares con el objetivo de formar un nuevo anillo fusionado con el anillo bencénico, como lo describe la secuencia de la figura no. 47.

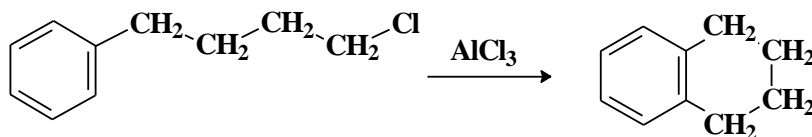


Figura no. 47. Reacción intramolecular de Friedel & Crafts

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

1.- Los haluros de arilo y/o vinilo no se pueden utilizar como el componente halogenado de la reacción de alquilación, debido a que no forman carbocationes con suficiente rapidez, como se resume en el concepto de la figura no.48.

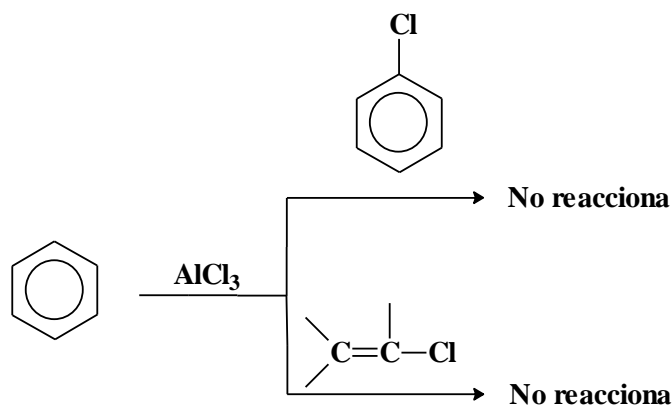


Figura no. 48. Restricciones para la alquilación del benceno.

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, como se resume en la reacción de la figura no. 49.

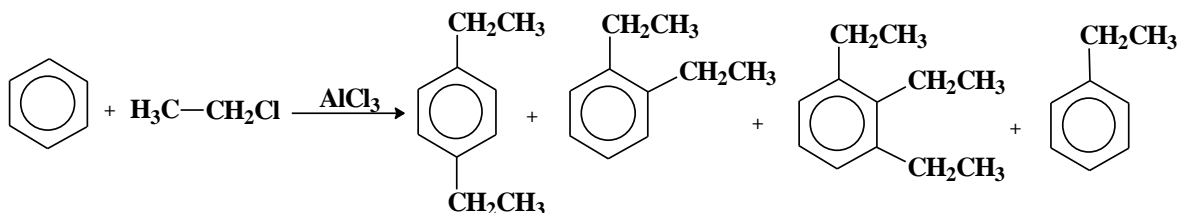


Figura no. 49. Polialquilaciones en el benceno

Este problema se puede evitar empleando exceso de benceno (una relación de, benceno/cloruro de etilo de 50:1). De esta 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 una 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 & Crafts sólo se llevan a cabo con benceno, halobencenos o derivados activados del benceno; no se realizan con sistemas muy desactivados como es el caso del nitrobeneno, ácido bencensulfónico, 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 similar, como es el caso de los grupos: $-NH_2$; $-NHR$ y $-NR_2$, como se muestra en las representaciones de la figura no. 50.

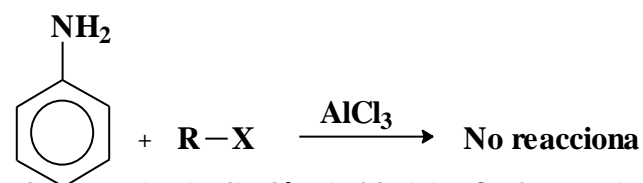
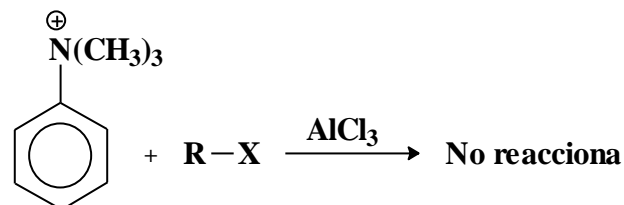
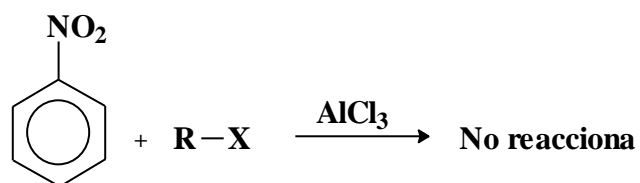


Figura no. 50. Limitaciones en la alquilación de Friedel & Crafts, en el caso de derivados con nitrógeno en el benceno.

Debido a todos estos inconvenientes, se requerirá entonces 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 rearrreglo.

II.2.4.- 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 de AlCl_3 , un cloruro de acilo reacciona con benceno o algún derivado activo del benceno para dar una fenil-cetona (**acilbenceno**). Esta reacción que se denomina **acilación de Friedel & Crafts**, es similar a la reacción de alquilación, excepto en que el reactivo ahora será un cloruro de acilo, en lugar de un cloruro (haluro) de alquilo, obteniéndose por lo tanto un acilbenceno en lugar de un alquilbenceno, tal y como se puede apreciar en las dos reacciones de acilación de benceno que se muestran mediante la figura no. 51.

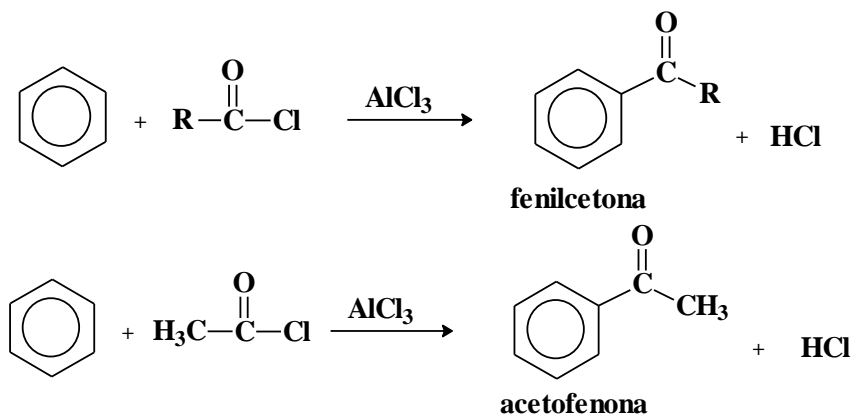
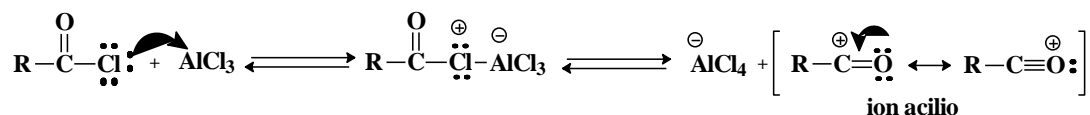


Figura no. 51. Reacciones de acilación de benceno.

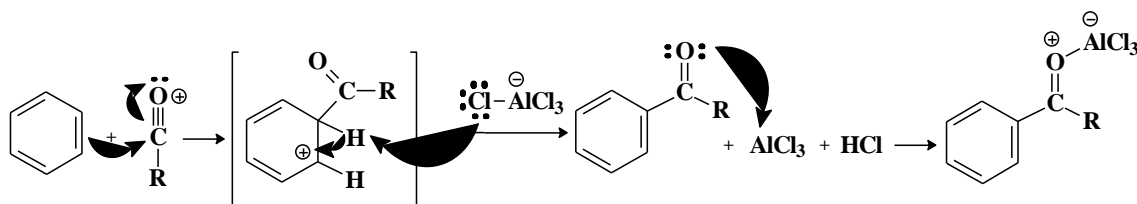
En esencia el mecanismo de la acilación es muy parecida a la de alquilación, excepto en que el grupo carbonilo ayuda a estabilizar los intermediarios catiónicos. La reacción en general implica las siguientes etapas;

1°.- El haluro de acilo o de ácido, forma un complejo con el AlCl_3 .



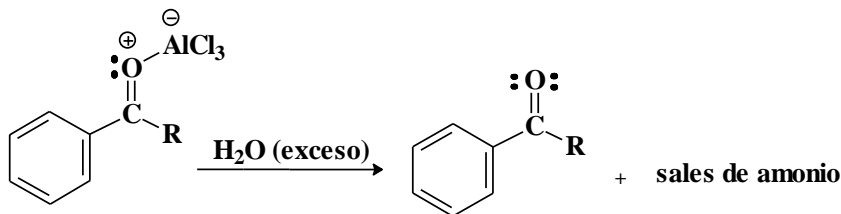
La ruptura del complejo origina el *ion acilo* estabilizado por resonancia y que además es un potente y estable electrófilo.

2.- El benceno o algún derivado activado reacciona con el ion acilo 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, generando 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 acilbenzenceno 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, como se aprecia en la reacción que ejemplifica el hecho de la figura no. 52.



Figura no. 52. Desactivación del anillo durante la acilación de benceno

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

Se estabiliza el ion acilo de modo que no se producen rearrreglos.

Se desactiva el acilbenzenceno 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.

II.2.5.- 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 acilbenzenceno, que se reduce posteriormente a alquilbenzenceno mediante tratamiento con HCl y una amalgama de Zinc (Zinc tratado con sales de mercurio) proceso que se conoce con el nombre de **reducción de Clemmensen** y cuya reacción es esquematizada en la figura no. 53.

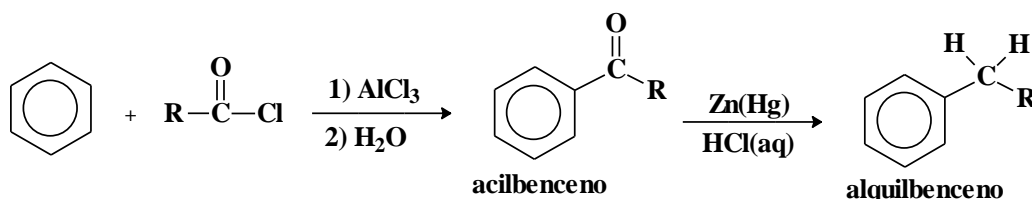


Figura no. 53. Reacción de reducción de Clemmensen

Así, por ejemplo, para obtener el propilbenzenceno 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 de acuerdo a la reacción que se describe en la figura no 54.

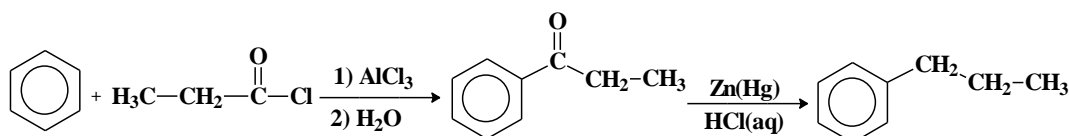


Figura no. 54. Reacción de acilación de benceno con cloruro de propanoilo.

Los ácidos carboxílicos y los anhídridos de ácido también se pueden utilizar como agentes acilantes en las reacciones de Friedel-Crafts, como se puede apreciar en la reacción que se describe en la figura no. 55.

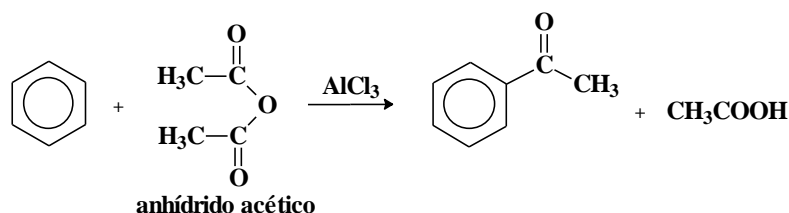


Figura no. 55. Reacción de acilación de benceno con anhídrido acético.

Sin embargo, el grupo formilo no se puede adicionar al benceno mediante una reacción de acilación de Friedel & Crafts típica, debido a que el reactivo que se requiere, es el cloruro de formilo, un compuesto muy inestable y que 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, tal y como queda descrito en la representación de la figura no. 56.

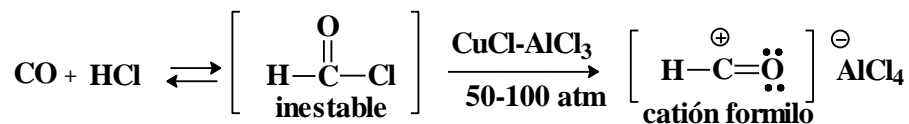


Figura no. 56. Formación del ion formilo a partir de HCl y CO.

La siguiente reacción con benceno, descrita por la figura no. 57, permite ver la generación del benzaldehído.

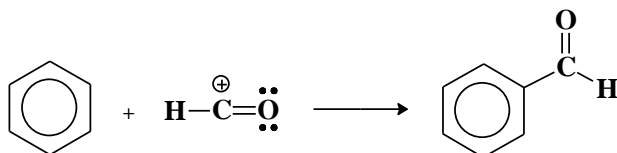


Figura no. 57. Formación de benzaldehído, mediante la acción del ion formilo

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

III.- Efectos de los sustituyentes y orientación.

III.1.- Efectos de orientación en las sustituciones electrofílicas.

III.1.1.- Sustituyentes activantes. Orientadores orto-para.

El resumen que hemos realizado hasta este punto, y hasta donde se aprecia siempre hemos utilizado al benceno como sustrato para los procesos de sustitución electrofílica aromática. Cuando tratamos de sintetizar compuestos aromáticos más complicados se necesita considerar que efecto pondría la presencia de otros sustituyentes sobre el anillo aromático cuando tienen lugar las reacciones de sustitución electrofílica.

Así, si consideramos el proceso de nitración del metilbenceno (tolueno), en esencia el procedimiento es en todo similar al que ya hemos visto en la nitración del benceno, pero, sin embargo, se pueden observar algunas diferencias importantes como las que a continuación se señalan:

1.- El tolueno reacciona más rápidamente que el benceno (unas 25 veces más rápido) bajo las mismas condiciones. Se debe 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 podemos establecer que el grupo metilo es un grupo orientador **orto-para**, como se desglosa en la representación de la figura no. 58.

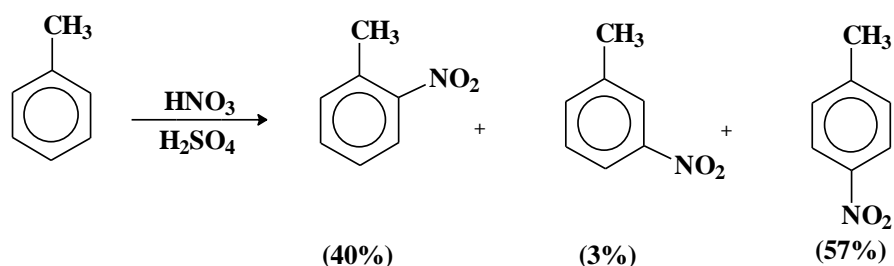


Figura no. 58. Distribución orto-para en la nitración de tolueno.

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 se puede apreciar en el esquema de la figura no. 59.

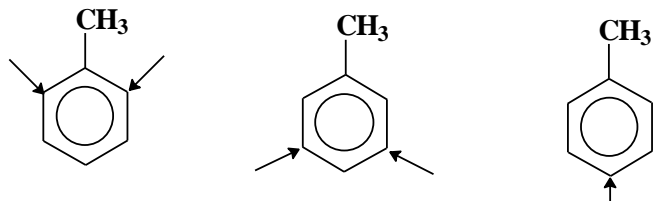


Figura no. 59. Distribución orto, meta y para para el tolueno.

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 así el tipo de sustitución.

Cuando el benceno reacciona con el ion nitronio, el complejo σ resultante muestra una carga positiva distribuida sobre tres átomos de carbono secundarios, tal y como se describe en la reacción de la figura no. 60.

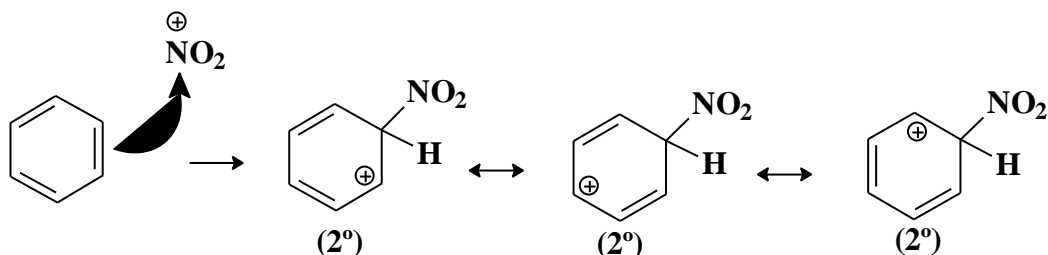
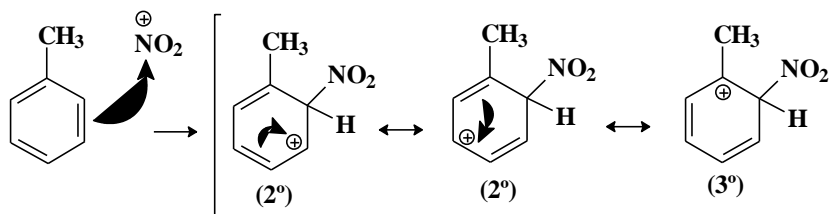


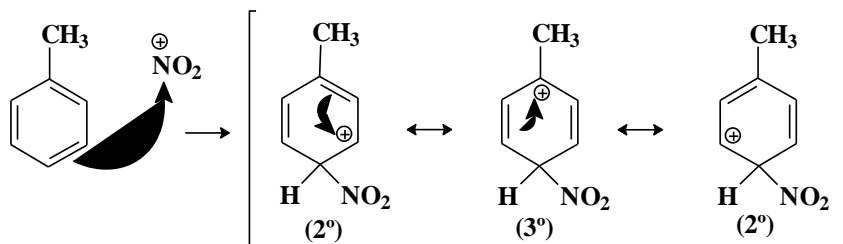
Figura no. 60. Reacción de nitroación del benceno, con el ion nitronio

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

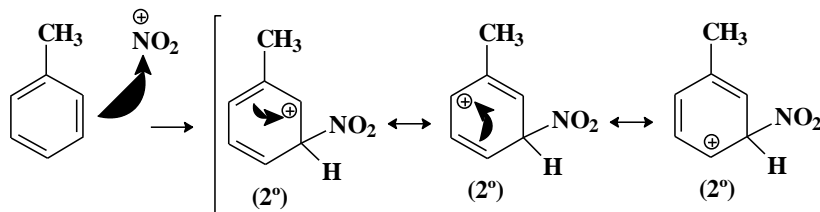
-ataque en posición *orto*.



- ataque en posición *para*.



- ataque en posición *meta*.



Si comparamos los complejos σ en los tres casos se puede observar que la nitroación en posición *orto* y *para* del tolueno, dicho complejo tiene estructuras de resonancia con un carbocatión terciario, mientras que en el caso de la nitroación 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 intermediario 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 es activante y orientador **orto** y **para**. El mayor carácter activante del tolueno se debe a que los grupos alquilo son donadores de electrones por el denominado y conocido como “**efecto inductivo**”, generando una especie relativamente rica en electrones y por lo tanto más reactiva. Dicho con otras palabras, el efecto inductivo estabiliza la carga positiva que se desarrolla en el estado de transición y por lo tanto la reacción se acelera, como se puede apreciar a modo de ejemplo en la reacción de bromación del etil benceno de la figura no. 61.

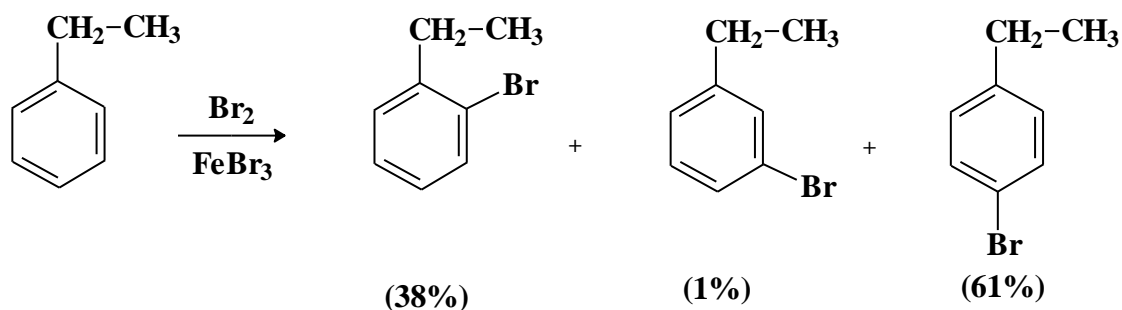


Figura no. 61. Reacción de bromación del etil benceno.

II.1.2.- Sustituyentes con electrones no enlazantes.

El anisol (metoxibenceno) tiene un grupo metoxilo sobre el anillo aromático y se encuentra que la reacción de nitración tiene lugar a una velocidad cerca de 10000 veces mayor que en el mismo proceso pero con benceno y tienen lugar asimismo unas 400 veces más rápida que en el caso del tolueno.

Aunque este comportamiento pueda parecer extraño ya que el oxígeno como sabemos es bastante electronegativo, sin embargo, este dona su alta densidad electrónica para estabilizar el estado de transición y el complejo σ .

Esto es debido a que el átomo de oxígeno adyacente a un carbocatión, utiliza sus electrones no enlazantes para estabilizar la carga positiva mediante resonancia, como se aprecia en la figura no. 62.

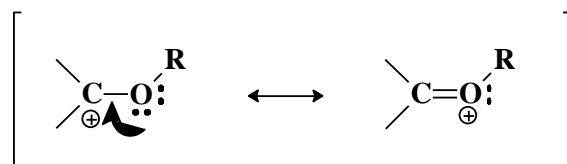


Figura no. 62. Estado de transición del metoxilo colocado sobre un anillo bencénico

Este tipo de *estabilización por resonancia* donde el átomo de oxígeno se denomina *donador por resonancia* o *donador π* , porque proporciona densidad electrónica mediante la formación de un enlace π en una de las estructuras resonantes. Así, en el caso del anisol los resultados observados, en una reacción de nitración del mismo son los reportados en la reacción de la figura No 63.

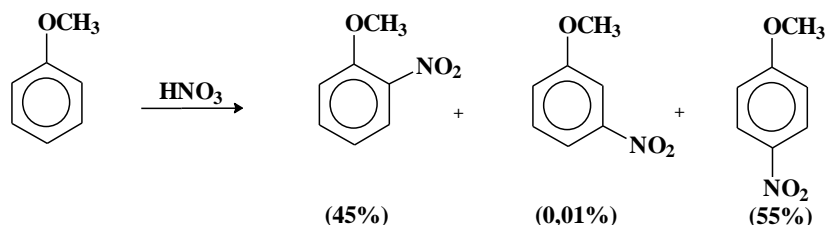
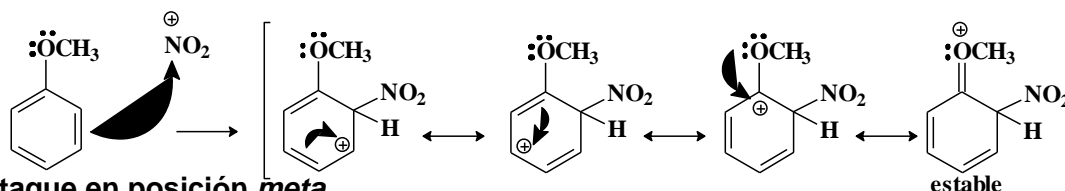


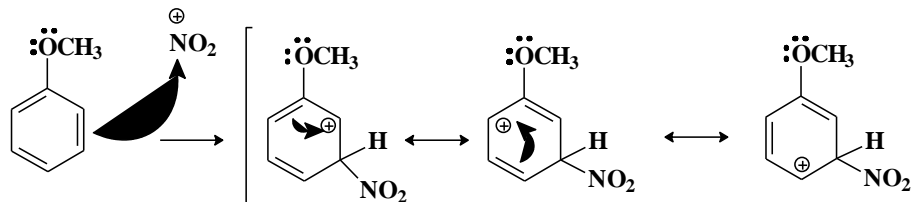
Figura no. 63. Reacción de nitración del anisol y su distribución.

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, como se describe a continuación.

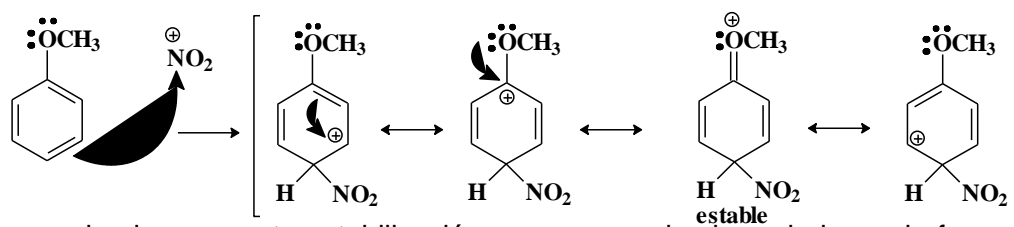
- ataque en posición *orto*



- ataque en posición *meta*.



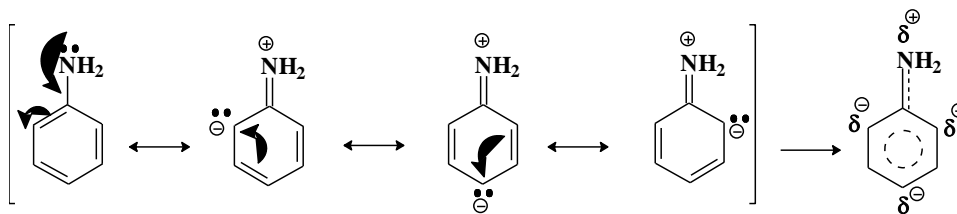
- ataque en posición *para*.



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, la siguiente distribución:



De acuerdo con esto, entonces que el electrófilo elegirá atacar sobre las posiciones del anillo que presenten una densidad electrónica negativa más alta, tal y como se muestra en los sustituyentes presentes en el anillo aromático y su fuerza, como se describe en la figura no. 64.

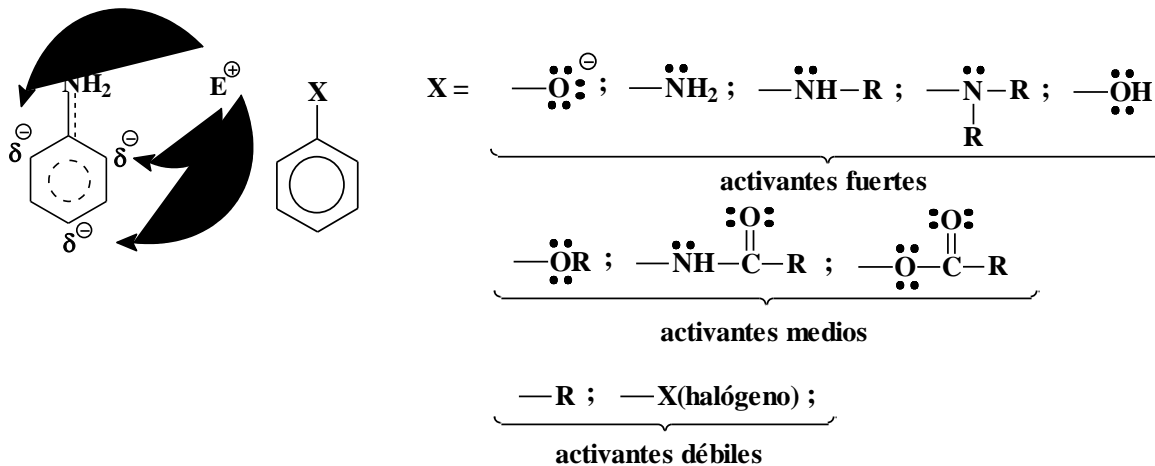


Figura no. 64. Efecto y fuerza de sustituyentes presentes en el benceno.

Otro aspecto a tomar en cuenta al considerar la orientación del segundo grupo sustituyente sobre el anillo aromático, es que si el grupo que esta sobre el anillo es muy voluminoso protegerá las posiciones en **orto** por el denominado efecto por impedimento estérico y en consecuencia favorecerá preferentemente la sustitución en la posición **para**. Así, por ejemplo en el caso del *ter*-butil benceno el grupo *ter*-butilo que es un orientador **orto** y **para**, pero que es muy voluminoso por lo cual un segundo grupo solamente se unirá preferentemente en posición **para**, tal como lo muestra la representación de la figura no. 65.

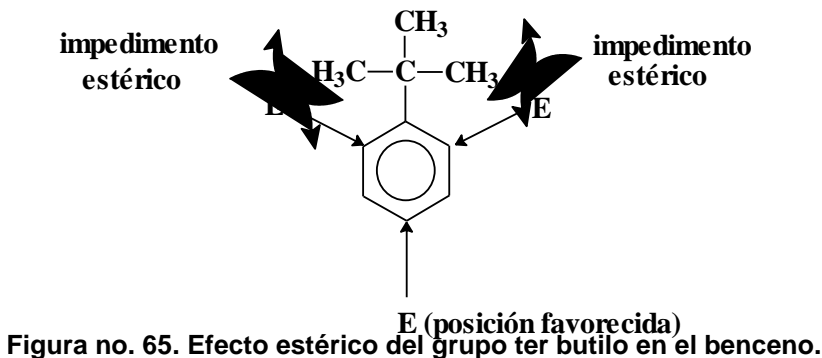


Figura no. 65. Efecto estérico del grupo *ter* butilo en el benceno.

III.1.3.- Sustituyentes desactivantes: orientadores meta.

Cuando se realizó un estudio de la reactividad del nitrobeneno se encontró 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 entra en una posición de referencia **meta**, como se puede apreciar en la reacción de nitración de nitro benceno ejemplificado en la reacción y distribución de productos de la figura no. 66.

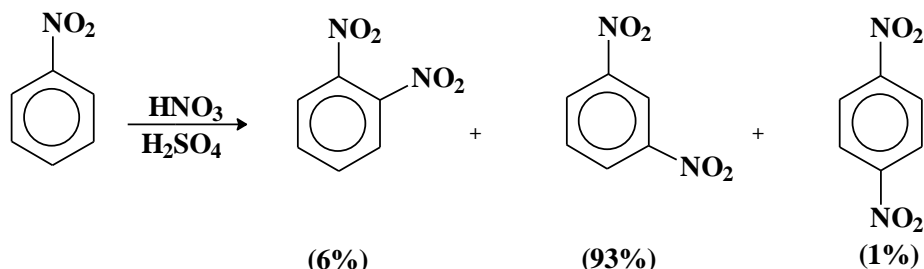


Figura no. 66. Reacción de nitración de nitro benceno y distribución de productos.

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 una sustitución en la posición **meta** en los productos que se obtendrán. 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, como lo describe la figura no. 67.

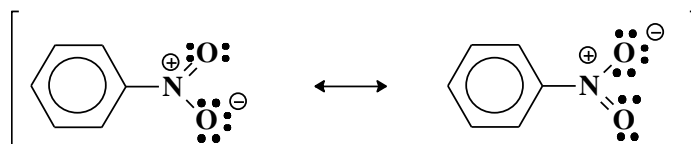
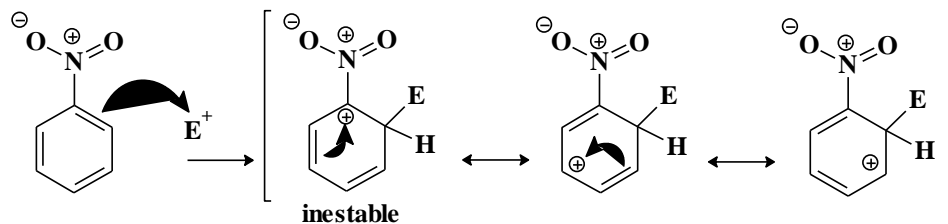


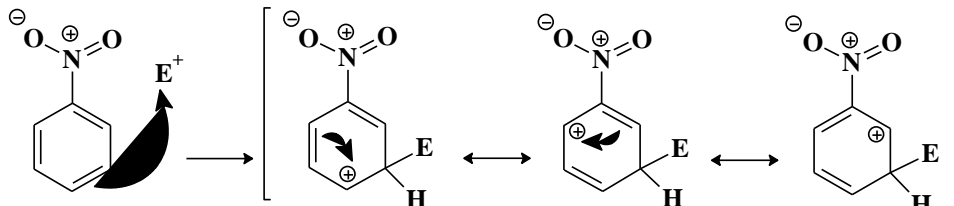
Figura no. 67. Efecto del grupo nitro pegado al benceno

Asimismo para explicar la orientación en meta también recurriremos a las formas resonantes, como lo describimos a continuación:

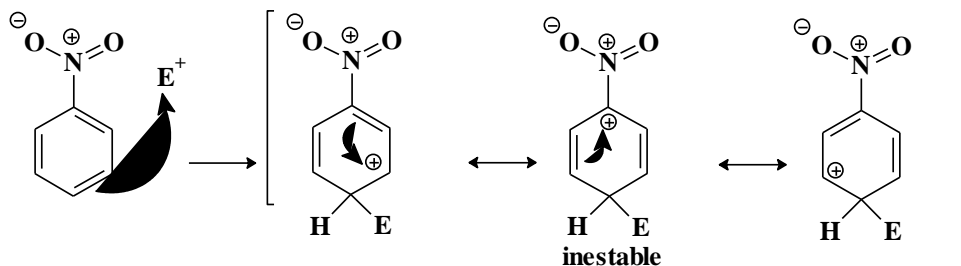
- ataque en posición orto.



- ataque en posición *meta*.



- ataque en posición *para*.



En el complejo σ que corresponde a la sustitución *meta*, el carbono enlazado al grupo nitro no comparte la carga positiva del anillo. Al estar las cargas positivas más alejadas la situación es más estable, como se puede apreciar en la descripción de la figura no. 68.

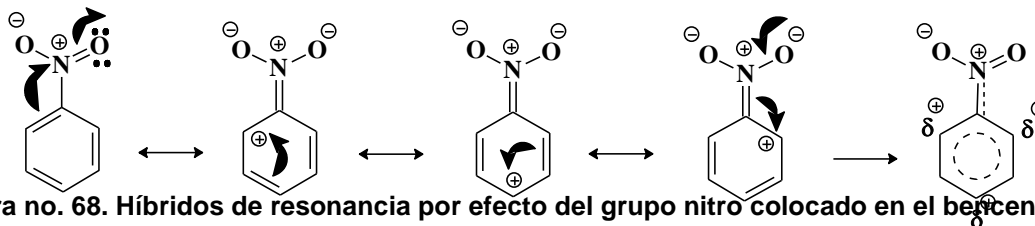


Figura no. 68. Híbridos de resonancia por efecto del grupo nitro colocado en el benceno y su efecto.

Como se puede observar el electrófilo queda inhabilitado para el ataque en las posiciones *orto* y *para*, por lo cual concluimos que el nitrobenzénico llevará a sus próximos sustituyentes principalmente hacia la posición *meta* y por lo tanto podemos decir que el grupo nitro es un *desactivante y orientador meta*.

Lo mismo le sucede al benzaldehído, como lo describe el esquema de la figura no. 69:

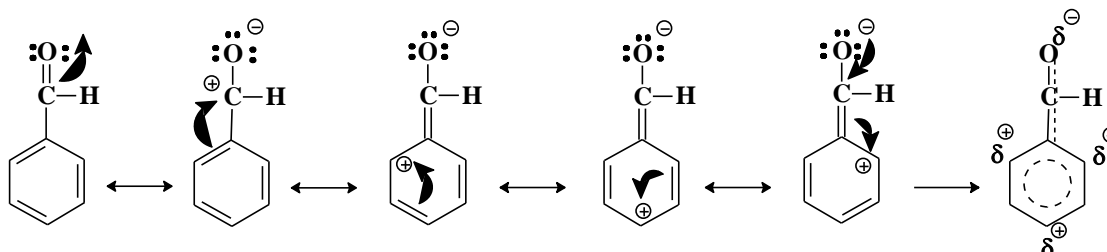
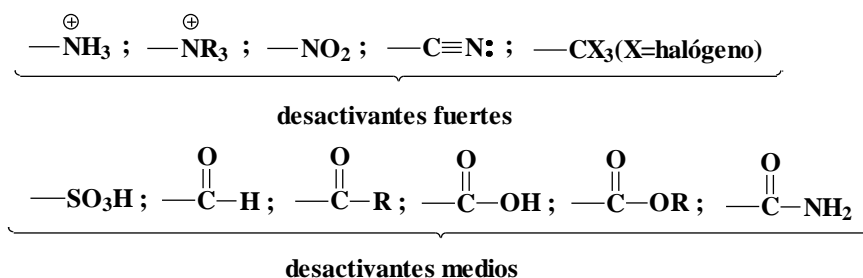


Figura no. 69. Efecto orientador del aldehído, colocado sobre el benzaldehído.

El carácter desactivante de los grupos que orientan en posición meta se resume con la siguiente descripción:



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 parcialmente positiva) en el átomo unido al anillo aromático, lo cual se puede explicar si tenemos en cuenta las formas resonantes, tal y como se puede apreciar en el cumulo de grupos que se resumen en la tabla no. 70.

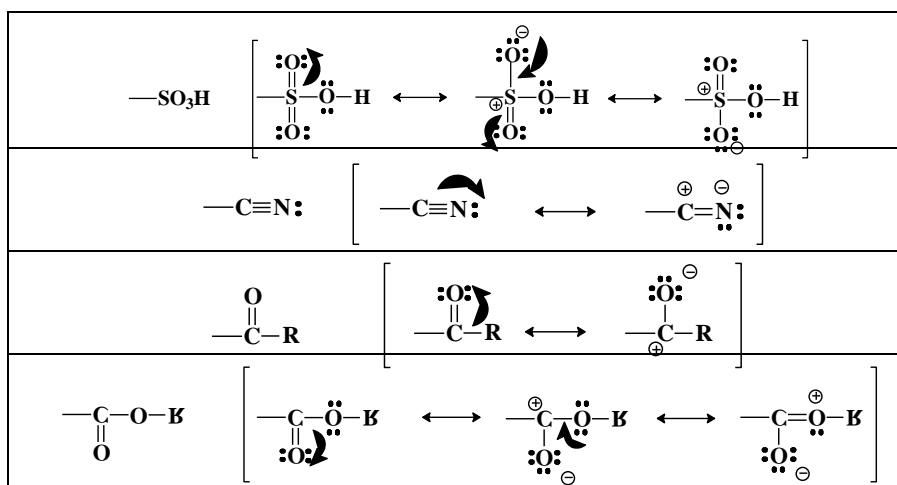


Figura no. 70. Grupos orientadores **meta**.

III.1.4.- Grupos desactivantes y orientadores orto-para.

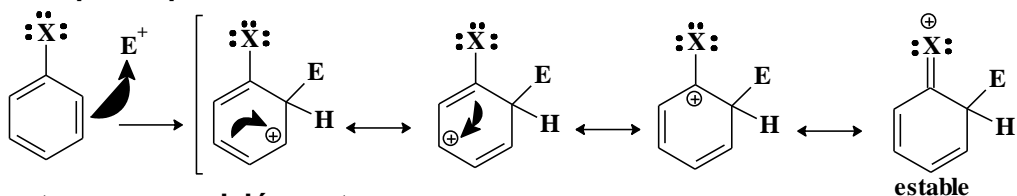
El efecto que ejercen los halógenos cuando forman parte del anillo aromático constituyen una excepción a la regla general, en el sentido de que mientras los halógenos actúan como grupos desactivantes, son, sin embargo, grupos orientadores en las posiciones **orto** y **para**. Para poder explicar este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

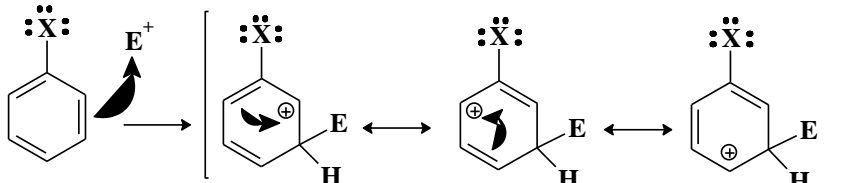
Debido a su electronegatividad (*efecto inductivo*), el halógeno tiende a atraer electrones, desestabilizando así el carbocatión intermediario. Este efecto se hace sentir en el ataque en todas las posiciones, pero es especialmente efectivo en el ataque a las posiciones **orto** y **para**.

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**, tal y como se describe en la siguiente secuencia.

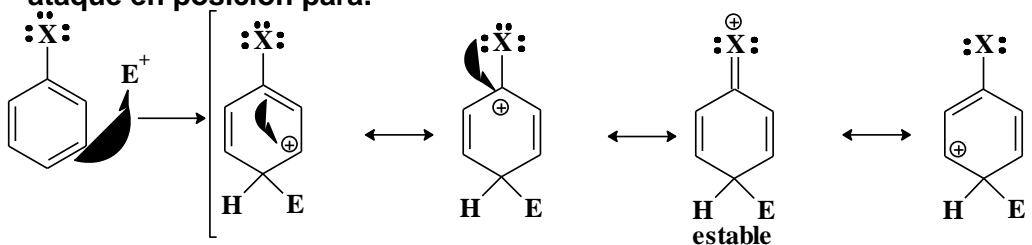
- ataque en posición orto.



- 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 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, este hecho lo podemos observar con mayor claridad en el ejemplo de la figura no. 71, donde se muestra la nitración del cloro benceno y su distribución de productos.

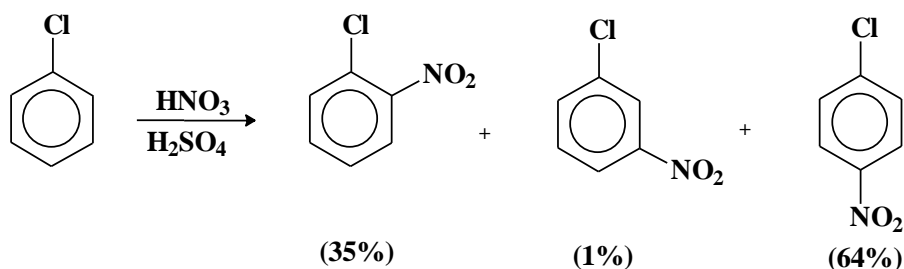


Figura no. 71. Reacción de nitración del cloro benceno y su distribución de productos.

III.1.5.- Orientación para un tercer sustituyente.

La orientación para la adición de un tercer grupo sustituyente en el anillo aromático será 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 al tener en consideración el efecto estérico, este hecho se ejemplifica en la reacción de nitración, de la figura no, 72.

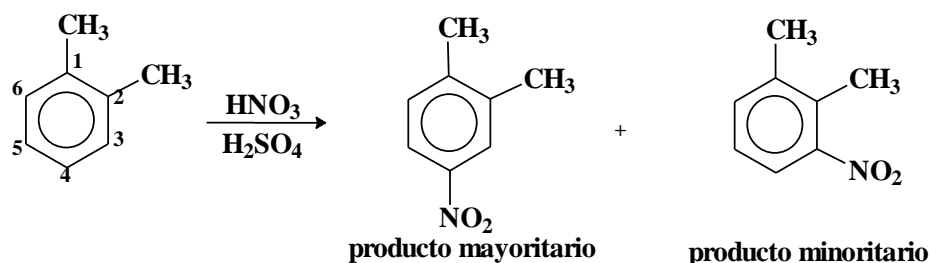


Figura no. 72. Reacción de nitración del orto-xileno y la distribución de los productos que se generaran en esta tercera adición.

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 la posición 3 orientará en las posiciones 2, 4 y 6. Hay que tener en cuenta que la posición 2 está 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, como se puede apreciar en la reacción que ejemplifica el hecho de la figura no. 73.

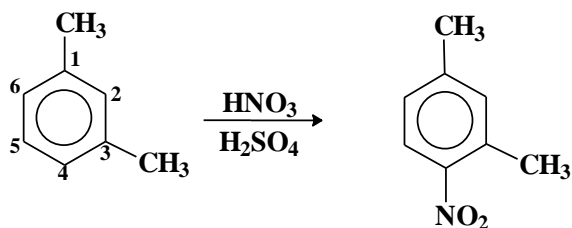


Figura no. 73. Reacción de nitración del m-xileno y el único producto formado

Para el caso del p-xileno la situación será similar a la observada en el caso del compuesto meta.

En el caso de que los dos sustituyentes sean diferentes y se opongan entre sí, es decir que uno sea desactivante y el otro activante, pueden reforzar una determinada posición. Este es el caso del p-nitrotolueno. El grupo metilo orientará en las posiciones 2, 6 y 4, pero la cuatro está ocupada 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, como lo muestra la reacción de la figura no. 74.

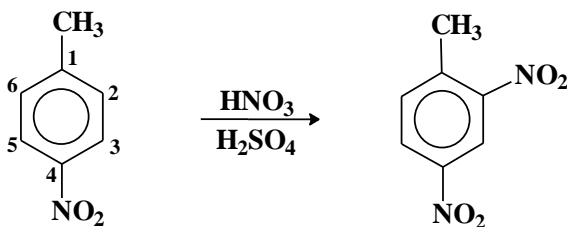


Figura no. 74. Reacción de nitración del para-nitro tolueno y el producto que se genera.

En otros casos no es tan fácil predecir el efecto de los sustituyentes y se suele obtener una mezcla, como se aprecia en el ejemplo de nitración descrito en la figura no. 75:

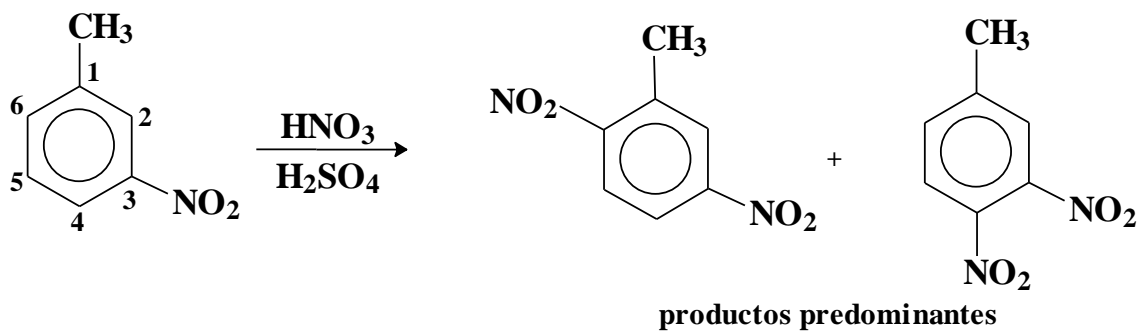


Figura no. 75. Reacción de nitración del meta-nitro tolueno y la distribución de productos a obtener.

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

III.2.- Sustitución nucleofílica aromática.

Los nucleófilos pueden desplazar a los iones halogeno 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), tal y como se puede apreciar en las reacciones que ejemplifican el hecho de la figura no. 76.

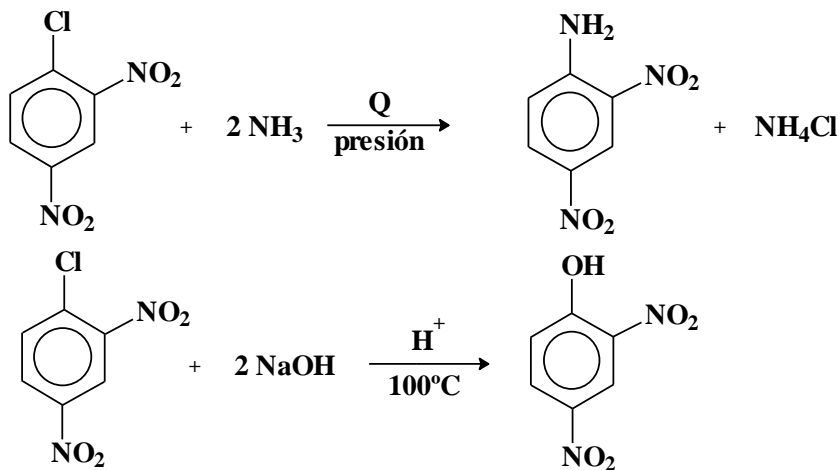


Figura no. 76. Efecto de los sustituyentes con los compuestos aromáticos con cloro en su estructura

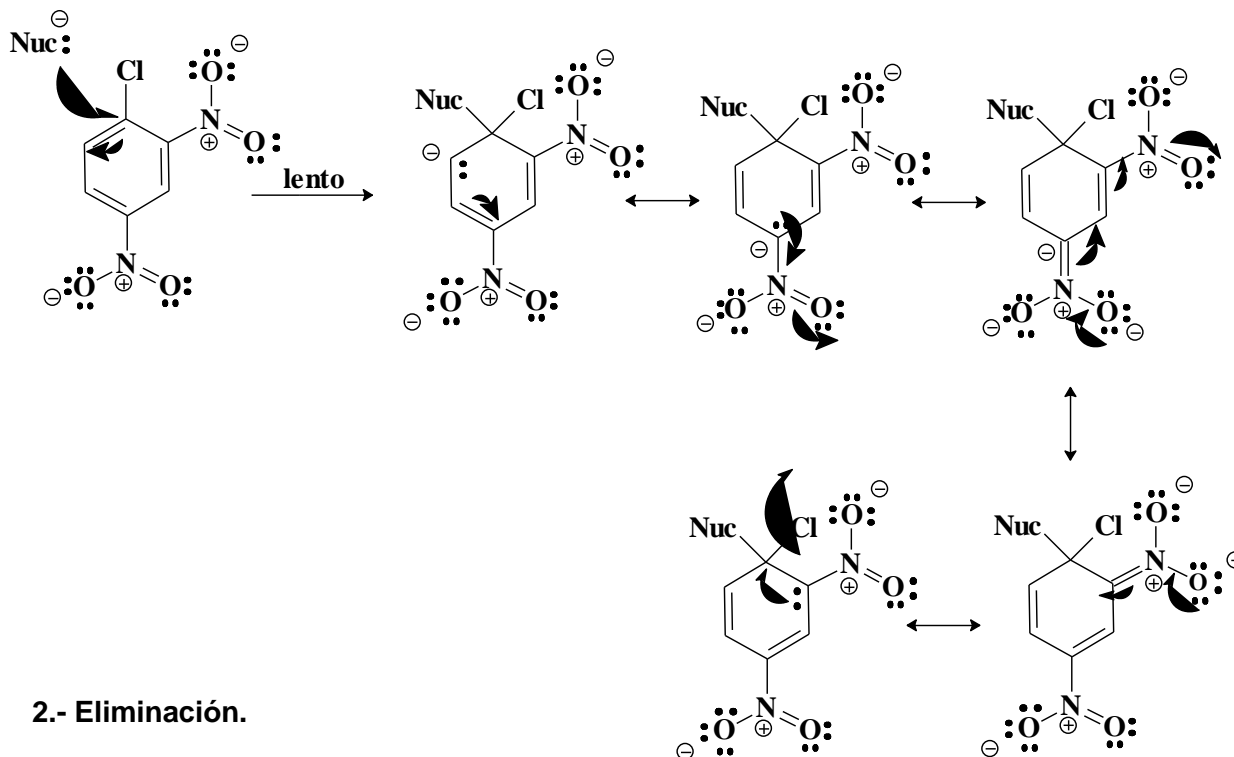
La sustitución electrofílica aromática es la reacción más importante de los compuestos aromáticos porque tiene una amplia variedad de aplicaciones para un gran número de compuestos aromáticos de aplicación en la industria. Por el contrario, la sustitución nucleofílica aromática está bastante restringida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

Para poder dar a entender esta reacción se han propuesto los siguientes mecanismos para explicarla:

III.2.1.- Mecanismo de adición-eliminación.

Este proceso tiene lugar a través de dos etapas, una de adición y la otra de eliminación, como se puede apreciar con claridad en la descripción que se hace en la figura no. 77:

1.- Adición.



2.- Eliminación.

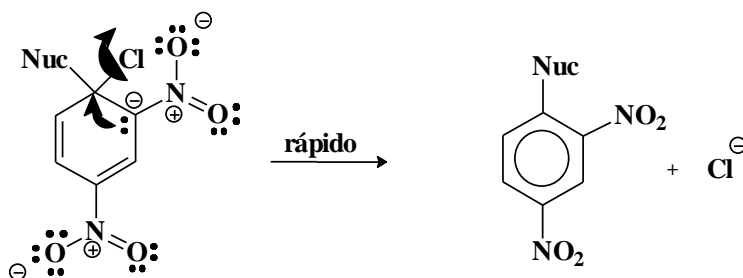


Figura no. 77. Mecanismo de adición-eliminación en el benceno y sus resultados.
 Nuc^- : $-\text{OH}^-$; $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$

III.2.2.- Mecanismo: eliminación-adición.

Bajo condiciones extremas, los halobencenos no activados reaccionan con bases fuertes, tal y como lo describe la reacción descrita por la figura no. 78.

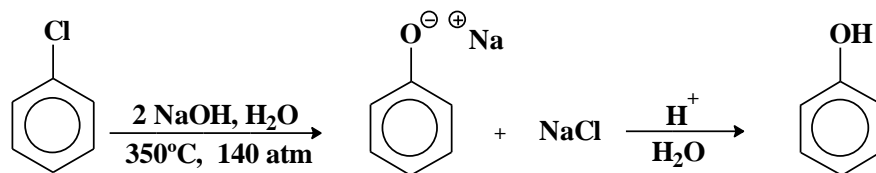


Figura no. 78. Reacción del clorobenceno con una base fuerte y sus consecuencias.

Cuando se lleva a cabo la reacción de halobencenos sustituidos con bases fuertes se obtienen resultados parecidos, como se puede apreciar en la reacción que describe el hecho en la figura no. 79.

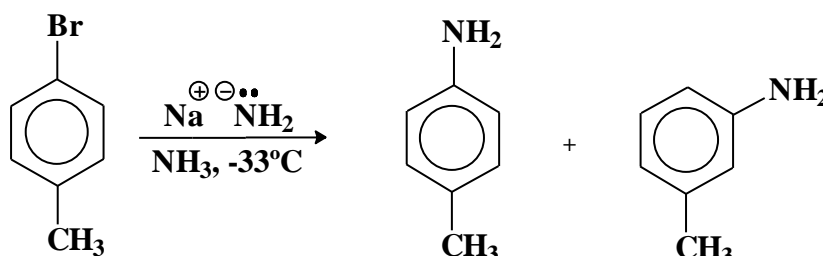
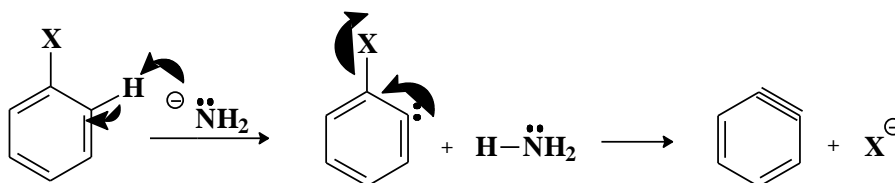


Figura no. 79. Reacción de para bromo tolueno con compuestos nitrogenados de tipo básico y los productos que como resultado se esperan

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 un mecanismo poco usual. Este mecanismo tiene lugar también en dos etapas, como se describe en las reacciones de la figura no. 80:

Etapa 1.- Eliminación.



Etapa 2.- Adición.

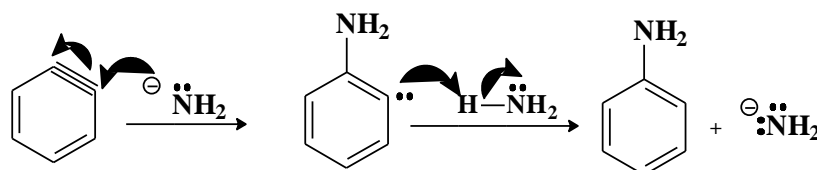


Figura no. 80. Reacción de eliminación-adición, (Mecanismo vía bencino)

Asimismo se conocen reacciones de sustitución aromática que tienen lugar a través de radicales libres pero solo tienen un carácter preparativo muy limitado, la reacción que describe este hecho de formación de radicales libres y su acción sobre el anillo aromático se describe en la figura no 81:

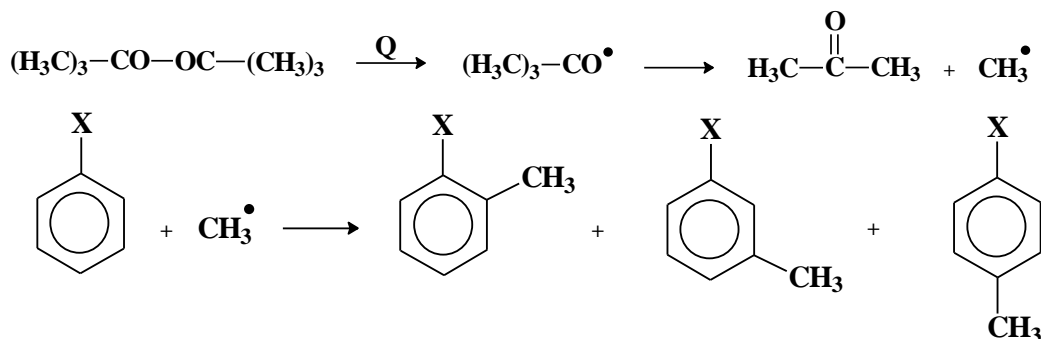


Figura no. 81. Reacción representativa de una operación vía radicales libres con el benceno.

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**, de manera preferencial a excepción de tener grupos voluminosos y su presencia por efecto estérico envíen al siguiente sustituyente hacia otra posición.

III.3.- Reacciones de adición de los derivados del benceno.

Aun cuando la reacción de sustitución es la reacción más característica, los compuestos aromáticos pueden ser susceptibles para participar en reacciones de adición, pero es necesario utilizar 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 hexacloro benceno (HCB) porque se sintetiza por cloración directa del benceno, como se puede apreciar en la estructura de la reacción descrita en la figura no. 82, este material es un insecticida de amplio uso.

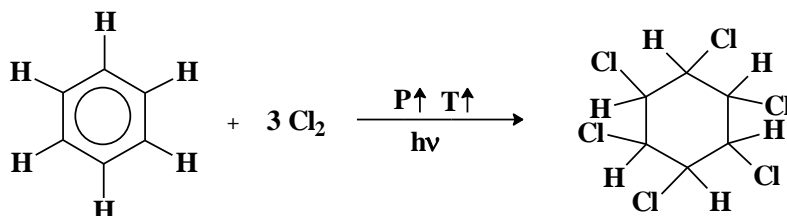


Figura no. 82. Obtención de hexacloro benceno y su estructura.

Esta reacción de adición se supone que se lleva a cabo mediante un mecanismo vía radicales libres y que es imposible detenerla en una etapa intermedia. La primera adición es la que requiere de más energía ya que implica la ruptura del carácter aromático y la estabilidad que ello conlleva. Una vez rota la aromaticidad del anillo los siguientes dos moles de cloro se adicionan 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**, cuya estructura se ilustra en la figura no. 83.

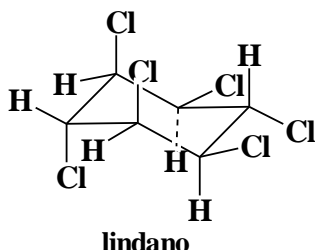


Figura no. 83. Estructura del lindano

III.4.- Hidrogenación catalítica.

La hidrogenación catalítica del benceno solo genera un producto que es el ciclohexano, esta reacción se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas. Con frecuencia se emplean catalizadores de Pt, Pd, Ru o Rh con el fin de acelerar el proceso. Los bencenos sustituidos reaccionan para dar a los ciclohexanos sustituidos correspondientes. Los bencenos di sustituidos generalmente dan lugar a mezclas de isómeros **cis** y **trans**, como se puede apreciar en las reacciones que representan el hecho de la figura no. 84.

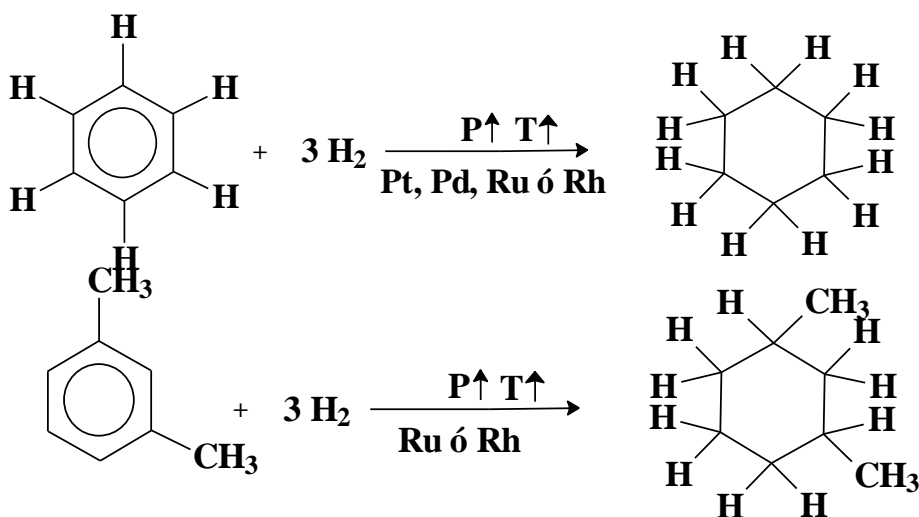


Figura no. 84. Reacciones de hidrogenación catalítica del benceno y derivados sustituidos.

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.

III.5.- Reacciones en las cadenas laterales de los derivados del benceno.

III.5.1.- 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 facilitando su 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 benzoico cuando se oxida con alguno de estos oxidantes fuertes, ejemplos de este hecho lo encontramos en las reacciones que ejemplifican el hecho y descritas en la figura no. 85.

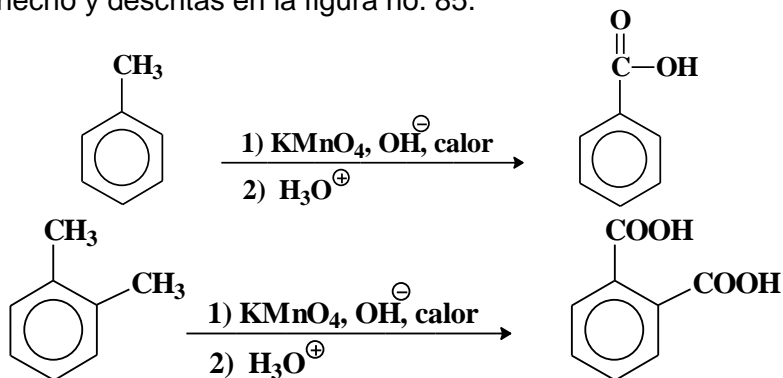


Figura no. 85. Reacciones de oxidación en las cadenas laterales del benceno y sus resultados

Hay que tener siempre en cuenta que para que se produzca la oxidación tiene que haber hidrógeno en el carbono bencílico, como lo muestra el ejemplo de la figura no. 86.

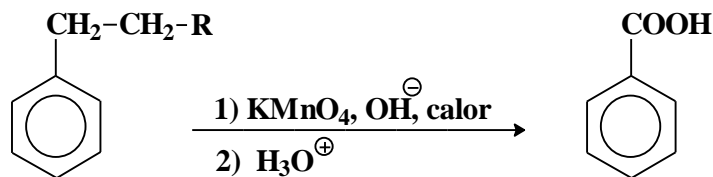


Figura no. 86. Reacción de oxidación en la cadena lateral del benceno y sus resultados

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, tal como se puede apreciar en las dos reacciones que se han seleccionado para ilustrar el fenómeno de oxidación y que son descritas en la figura no. 87.

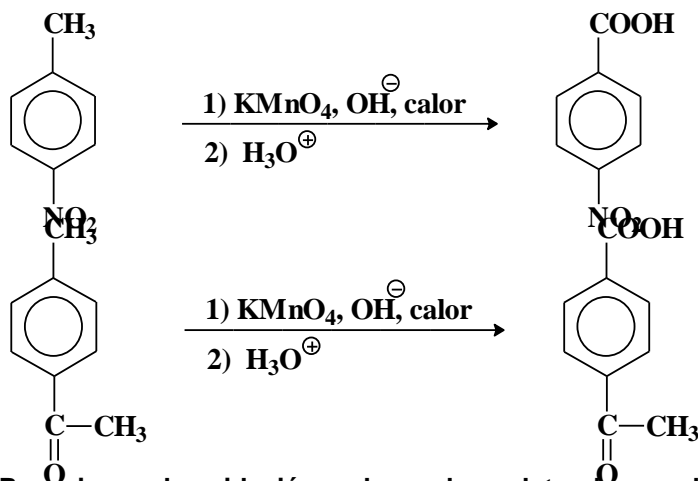


Figura no. 87. Reacciones de oxidación en las cadenas laterales con benenos sustituidos y sus resultados

Otra aplicación de la operación de oxidación es cuando se considera a esta reacción como un método de identificación de alquil benenos, ya que el proceso de oxidación producirá un ácido diferente para cada caso.

III.5.2.- Halogenación.

Cuando el benceno se pone en contacto con cloro o bromo, normalmente no da lugar a ninguna reacción si no se le añade un catalizador como es un ácido de Lewis, el cual cataliza el proceso de halogenación del anillo, como lo describe la reacción descrita en la figura no. 88.



Figura no. 88. Reacción de halogenación del benceno sustituido y su resultado

Sin embargo, el tolueno es capaz de reaccionar con el cloro o el bromo para dar los correspondientes productos halogenados 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, como lo describen las reacciones que ejemplifican esta acción y descritas en la figura no. 89.

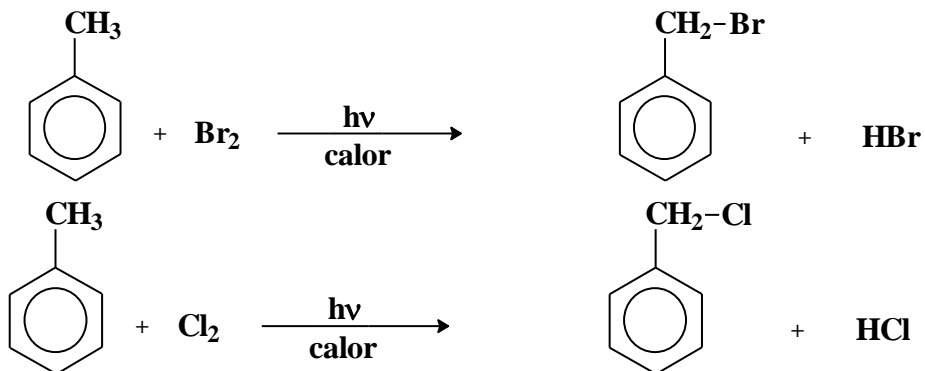


Figura no. 89. Reacciones de halogenación con luz en derivados del benceno y sus resultados

Al igual que sucede en el caso de los alcanos, el exceso de halógeno puede dar lugar a sustituciones múltiples, la reacción de la figura no 90, ilustra el hecho.

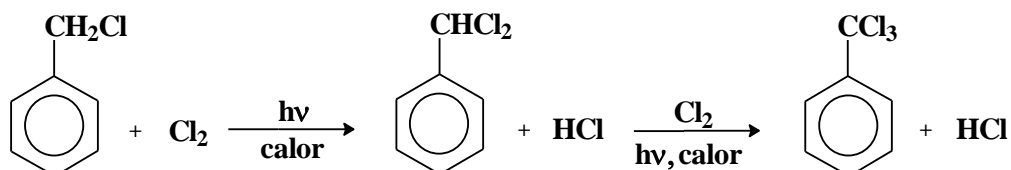


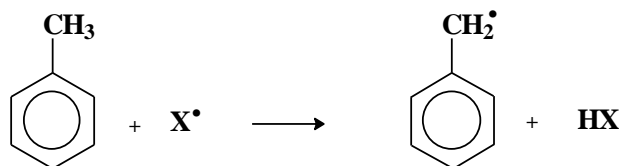
Figura no. 90. Reacción de halogenación múltiple en la cadena lateral del benceno y sus resultados

Como sucede en la halogenación de los 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 conocido para los alcanos, la reacción se realiza en tres etapas, como se aprecia en las reacciones englobadas en la figura no. 91.

Etapla 1.- Disociación del halógeno.



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



Etapa 3.- Halogenación del radical fenilmetilo.

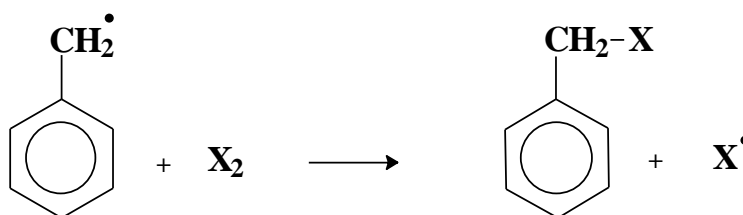
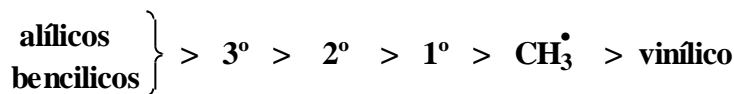


Figura no. 91. Etapas de la reacción halogenación del tolueno vía radicales libre y su resultado

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 secuencia:



Esto es debido a que el radical bencílico es estabilizado por resonancia, como lo describe perfectamente la figura no. 92.

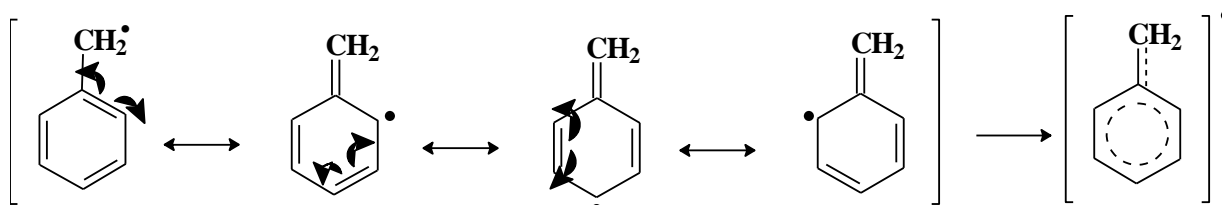


Figura no. 92. Efecto de estabilización por resonancia ante la presencia de radicales libres en el benceno.

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 etil benceno, se obtendrían los compuestos que se engloban en la figura no. 93, en donde se pueden apreciar sus resultados.

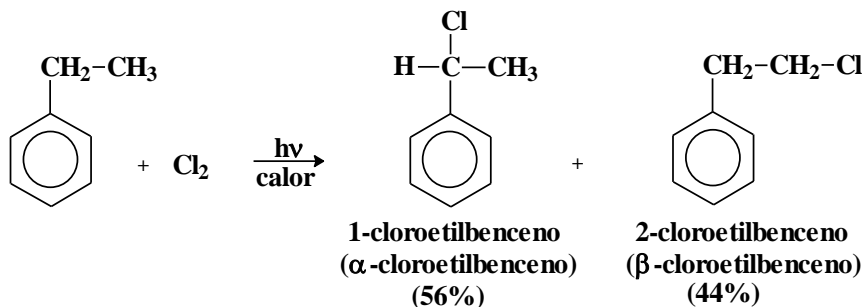


Figura no. 93. Reacción de halogenación con luz de derivados alquílicos del benceno (árenos) y sus resultados.

Aunque en la cloración predomina la sustitución bencílica (cloro sobre un carbono bencílico), el radical es demasiado reactivo para producir sólo la 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, la figura no. 94 ilustra este ejemplo.

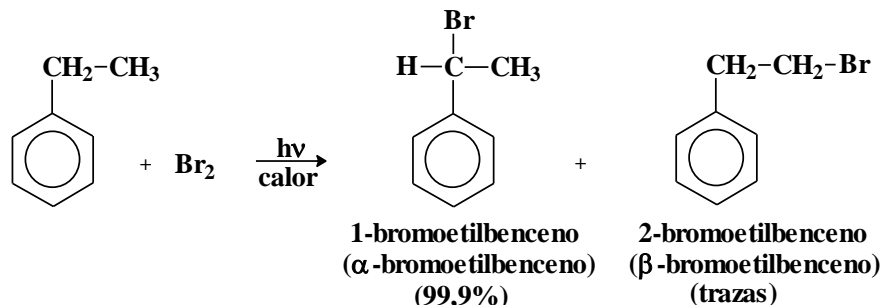


Figura no. 94. Reacción de halogenación con luz del etil benceno (areno) y la distribución de productos.

III.6.- Alquilbencenos.

La preparación de un hidrocarburo aromático que implique 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 la orientación de la eliminación y la facilidad con la que esta se realice.

A escala industrial el *estireno* (etil benceno) se obtiene mediante la reacción que se describe en la figura no. 95.

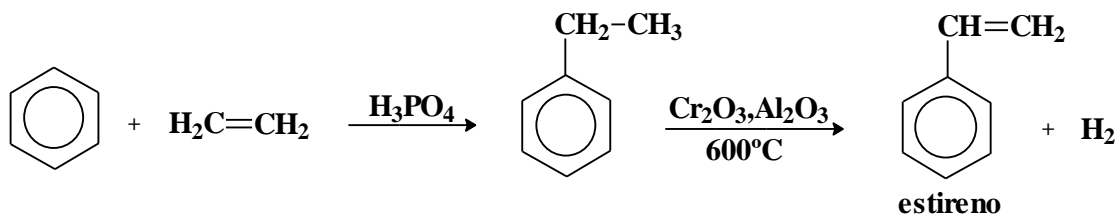


Figura no. 95. Reacción de obtención del estireno a nivel industrial

En el laboratorio este compuesto suele obtenerse por deshidratación o deshidrohalogenación, como lo describen las dos reacciones que se destacan en la figura no. 96.

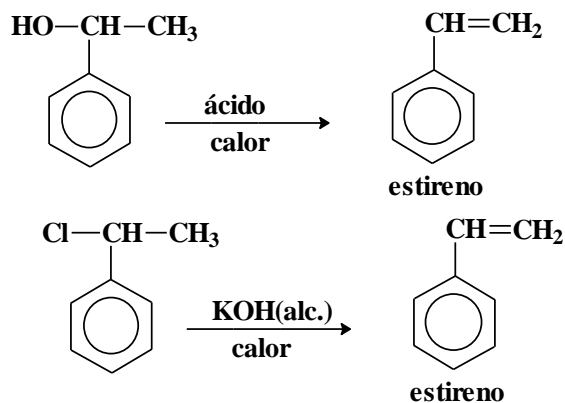


Figura no. 96. Métodos de obtención de estireno a nivel laboratorio

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, como se aprecia en la secuencia de la figura no 97, deberá recordarse en concepto de Makornikof, además de otros efectos también a considerar como se comentara adelante y predecir así esta reacción.

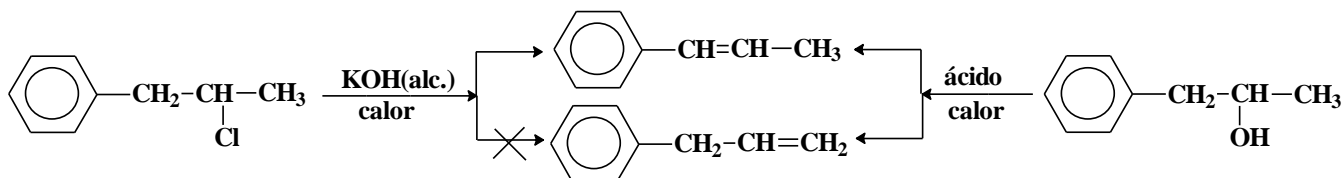


Figura no. 97. Reacción de deshidrohalogenación del 1-fenil-2-cloropropano y su resultado.

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

Los alquilbencenos 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 fuentes de electrones por lo que pueden competir con algunos 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, bajo condiciones adecuadas, se puede hidrogenar la cadena lateral sin alterar el anillo, como lo describe la secuencia de reacciones ilustradas en la figura no. 98.

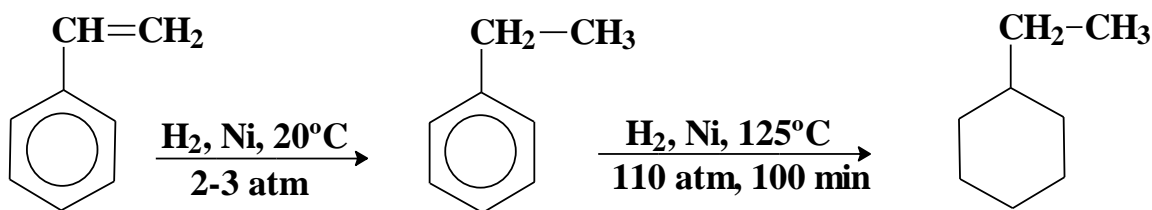


Figura no. 98. Reacción de hidrogenación de la cadena lateral y posteriormente del anillo.

La oxidación en condiciones suaves del doble enlace genera un diol 1, 2. Una oxidación más enérgica rompe el doble enlace generando el ácido carboxílico, tal y como lo describe la reacción descrita en la figura no. 99.

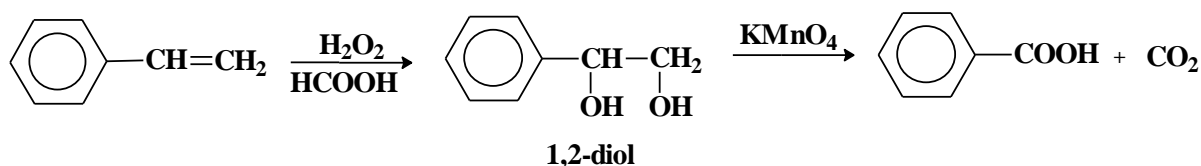


Figura no. 99. Reacción de oxidación de la cadena lateral en el caso del estireno.

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 la serie de reacciones descritas en la figura no. 100, se pueden preparar alquil-bencenos halogenados, pero se debe generar el doble enlace una vez que el anillo este halogenado. Los alquil-bencenos darán entonces las reacciones de adición características del doble enlace carbono-carbono.

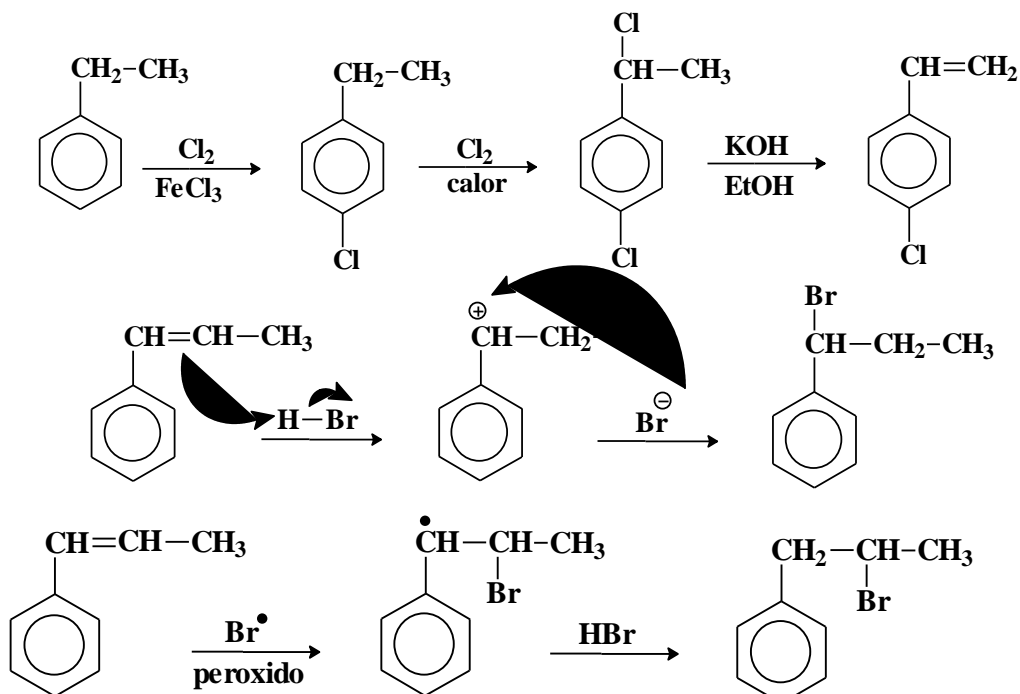
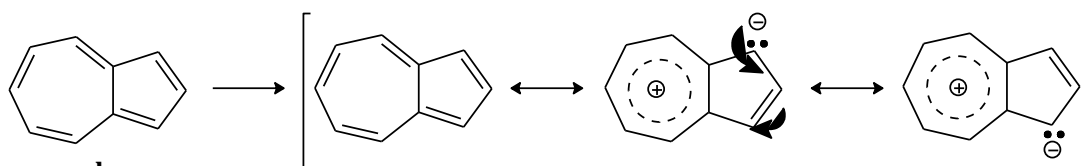


Figura no. 100. Desarrollo de la secuencia de reacciones de halogenación en el anillo y la cadena.

Los alquil-bencenos 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, método que se puede emplear para su identificación.

IV.- Derivados aromáticos no bencénicos polinucleares.

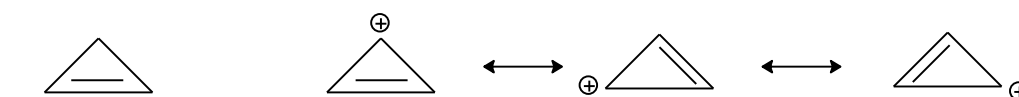
Como lo que hemos visto hasta ahora, se ha descrito la aromaticidad en función de los denominados **anulenos**, los cuales se pueden considerar moléculas sin cargas que tienen un número par de átomos de carbono con enlaces sencillos y dobles alternados (conjugados). Pero la regla de Hückel también se 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. Este es el caso de azuleno el cual se presentan como un producto de origen natural y cuya estructura podemos considerar un híbrido de resonancia, como se puede apreciar en su estructura de la figura no. 101.



azuleno

Figura no. 101. Estructura y resonancia del azuleno

El sistema cíclico más sencillo que cumple con la regla de Hückel es el catión ciclopropenilo ($4 \times 0 + 2$). Que se ha aislado como trifenil derivado en forma de sales estables, pero no como tal catión y cuya estructura se muestra en la figura no. 102.



(no aromático)

ion aromático

Figura no. 102. Estructura y resonancia del ciclopropenilo

Si dibujamos un anillo de cinco miembros utilizando carbonos que impliquen una hibridación sp^2 , el sistema así diseñado presentara cinco electrones del tipo π y debería ser un radical, ya que no es posible aparear cinco electrones.

Si le quitamos un electrón tendremos un catión con 4 electrones π y la regla de Hückel nos indica entonces que el sistema así constituido es anti aromático. Si por el contrario le añadimos un electrón el sistema tendrá 6 electrones π y por lo tanto de acuerdo a la regla de Hückel el anión que se genera constituirá entonces un sistema aromático, la figura no 103, ilustra esta serie de intenciones.

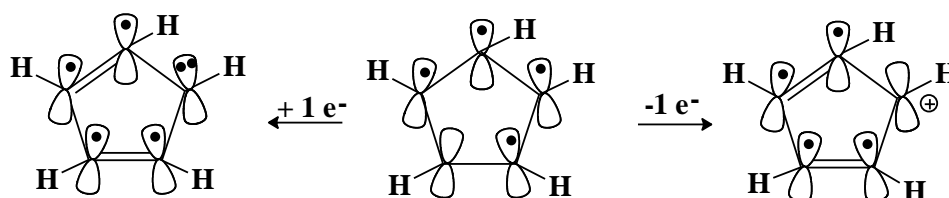


Figura no. 103. Estructuras de los compuestos del ciclo de cinco átomos a los que se les quito por un lado un electrón π y por el otro se le adiciono.

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 que se ilustra en la reacción de la figura no. 104.

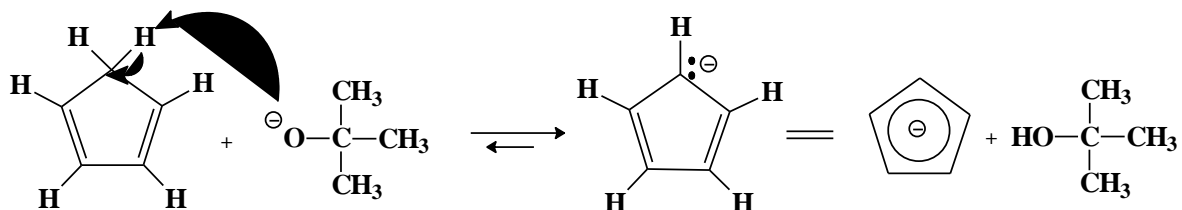


Figura no. 104. El anión ciclopentadienilo

Este anión es estabilizado por resonancia, de acuerdo a la secuencia descrita en la figura no. 105:

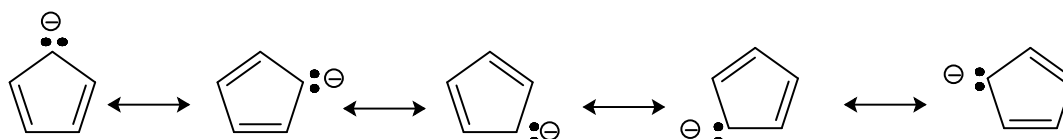


Figura no. 105. Hibridación por resonancia del anión ciclopentadienilo

La naturaleza aromática del anión ciclopentadienilo se manifiesta claramente en su derivado de hierro, conocido como *ferroceno*, que presenta una estructura característica tipo “*sándwich*”, el cual sufre las reacciones de sustitución electrofílica características, con mayor facilidad que el propio benceno y cuya estructura se muestra en la figura no. 106.

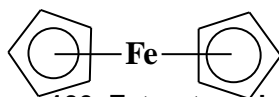


Figura no. 106. Estructura del ferroceno.

Otro ejemplo de este tipo de compuestos lo encontramos en el caso del catión cicloheptatrienilo, más conocido como *ion tropilio*, que presenta seis electrones π , por lo cual será aromático tal y como puede apreciarse en su estructura descrita en la figura no 107.

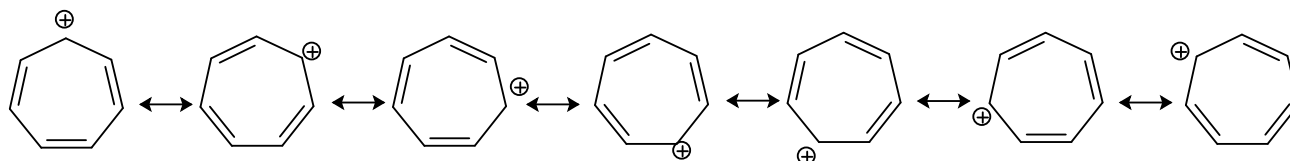


Figura no 107. Estructura y resonancia del ion tropilio

Este catión es posible obtenerlo a través del proceso descrito en la reacción de la figura no. 108.

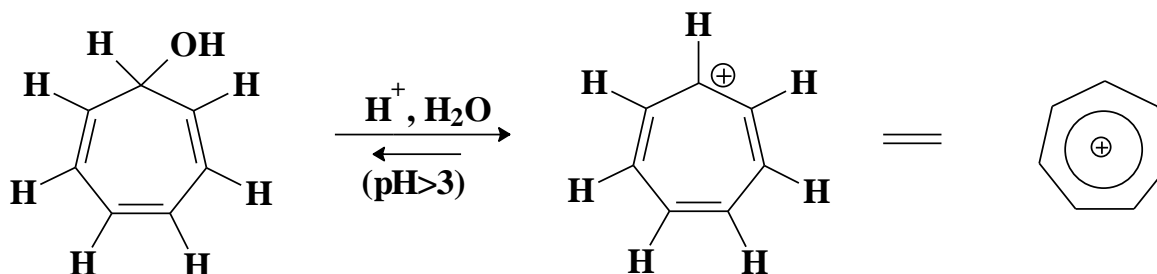


Figura no. 108. Reacción de obtención del ion tropilio

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

IV.1.- Compuestos aromáticos heterocíclicos.

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 sobrepone formando un anillo continuo. Los átomos más frecuentes presentes en los compuestos aromáticos heterocíclicos son: *nitrógeno*, *oxígeno* y *azufre*. Además estas estructuras pueden ser mono cíclicas o poli cíclicas.

Entre los compuestos aromáticos heterocíclicos tenemos la *piridina*, la cual muestra todas las características de los compuestos aromáticos. Así, tiene una energía de resonancia de 27 Kcal/mol y participa en reacciones de sustitución, pero no de adición y cuyas estructuras las podemos observar en sus diferentes formas a través de la figura no 109.

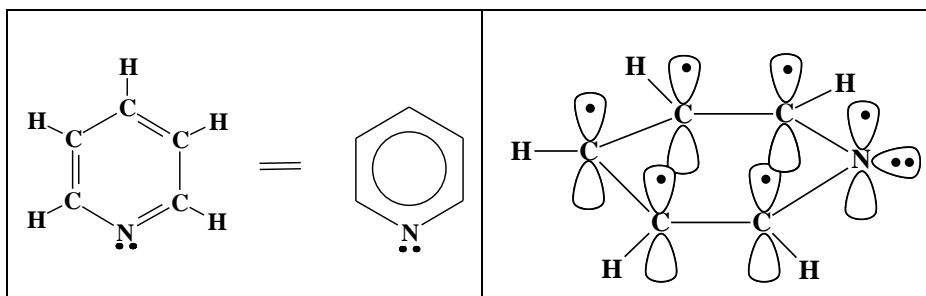


Figura no. 109. Diferentes representaciones de la piridina

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 . Como lo podremos certificar en las descripciones que se muestran en la figura no. 1.

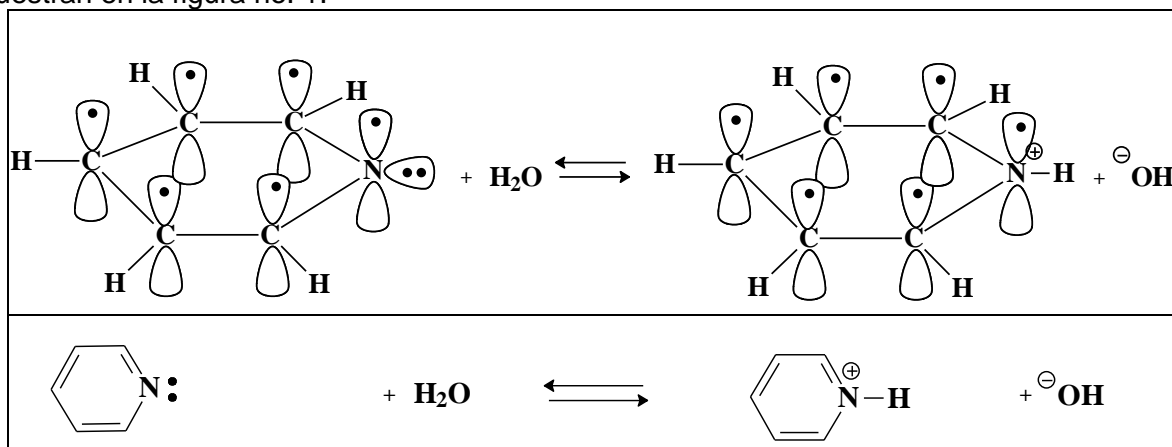
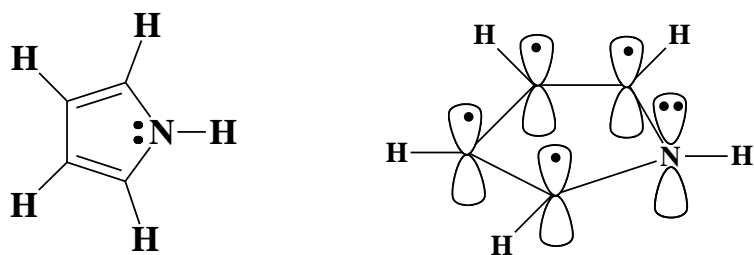


Figura no. 110. Formación y estructura del ion piridinio.

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 apreciar en las estructuras mostradas en la figura no. 111.



Pirrol

Figura no. 111. Estructura del anión ciclopentadienilo

Como se puede observar, la diferencia con la piridina es que los dos electrones π se sitúan sobre un orbital p no hibridizado, 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, como se puede apreciar en las reacciones descritas en la figura 112.

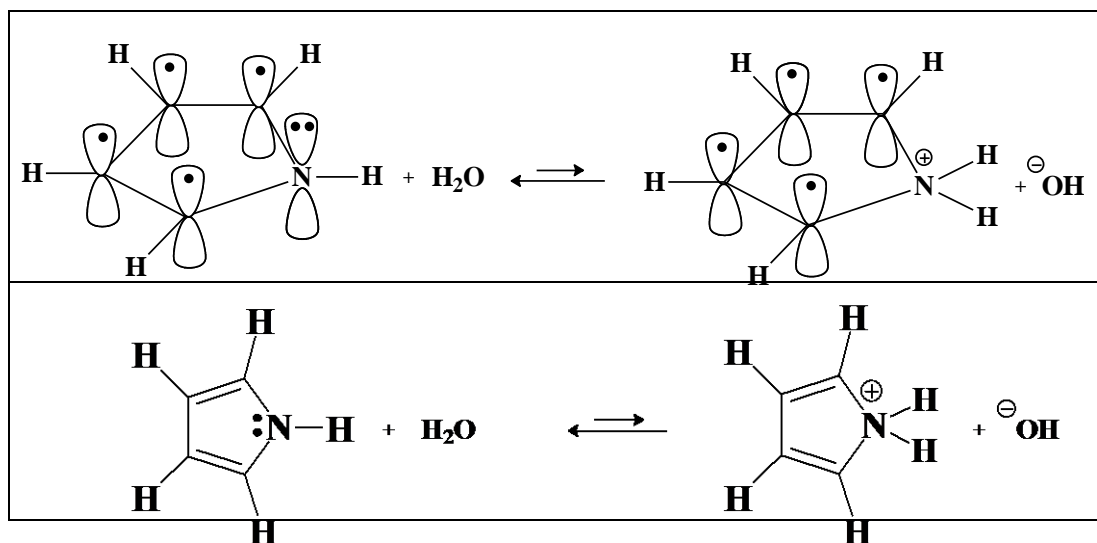


Figura no. 112. El pirrol y su comportamiento químico

Otros heterociclos con más de un átomo de nitrógeno son la *pirimidina* y el *imidazol*. En estos casos los pares de electrones de la pirimidina no se necesitan en el sexteto aromático son básicos como en la piridina, como se puede apreciar en las estructuras químicas de la figura no. 113.

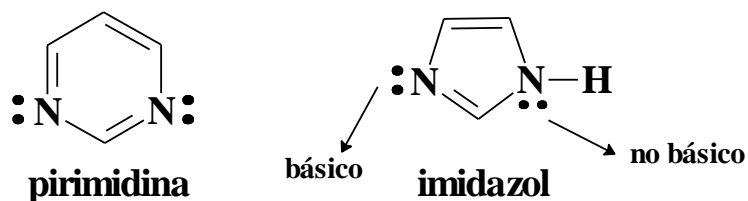


Figura no. 113. Estructuras de la pirimidina e imidazol.

En el imidazol uno de los pares es básico porque no está implicado en el sistema aromático, mientras que el otro si 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 este perderá su carácter aromático, al igual que sucede 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 azufre como heteroátomo, sus estructuras mas representativas para cada uno de estos heteroátomos las resumiremos en la figura no. 114.

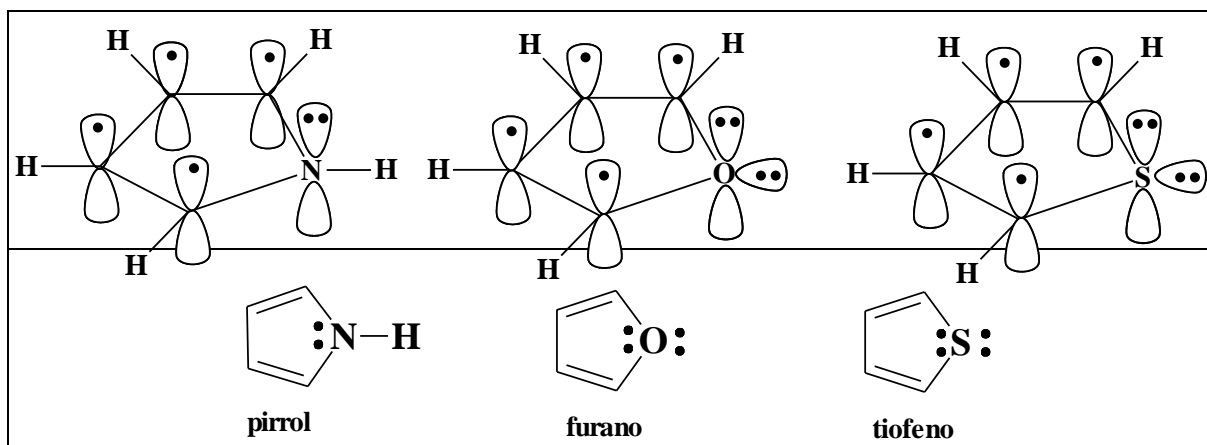


Figura no. 114. Estructuras químicas del furano, tiofeno y pirrol

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 similares a las de los anillos heterocíclicos simples, una serie de estos compuestos es colocada en la figura no. 115, donde se muestran sus respectivos nombres y estructuras.

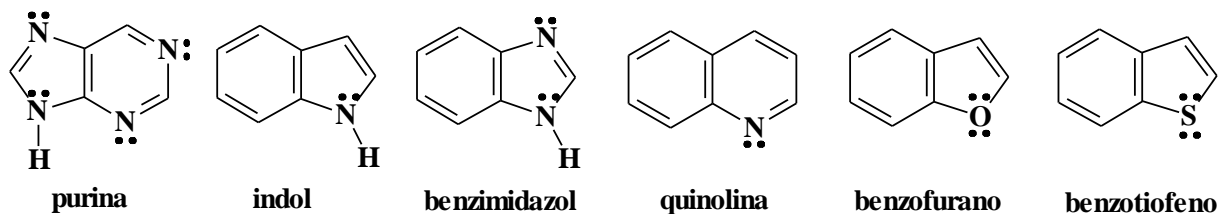


Figura no. 115. Compuestos heterocíclicos con anillos fusionados y que presentan carácter aromático

En general, podemos decir que la química de la serie heterocíclica, aunque tiene algunas características particulares, no difiere en gran cosa de las series aromáticas ya aquí examinadas. Estos compuestos 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 muchos 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 materias primas para la industria farmacéutica, algunos compuestos interesantes de esta serie los mostramos en la figura 116, donde se describen sus estructuras y nombres y aplicación.

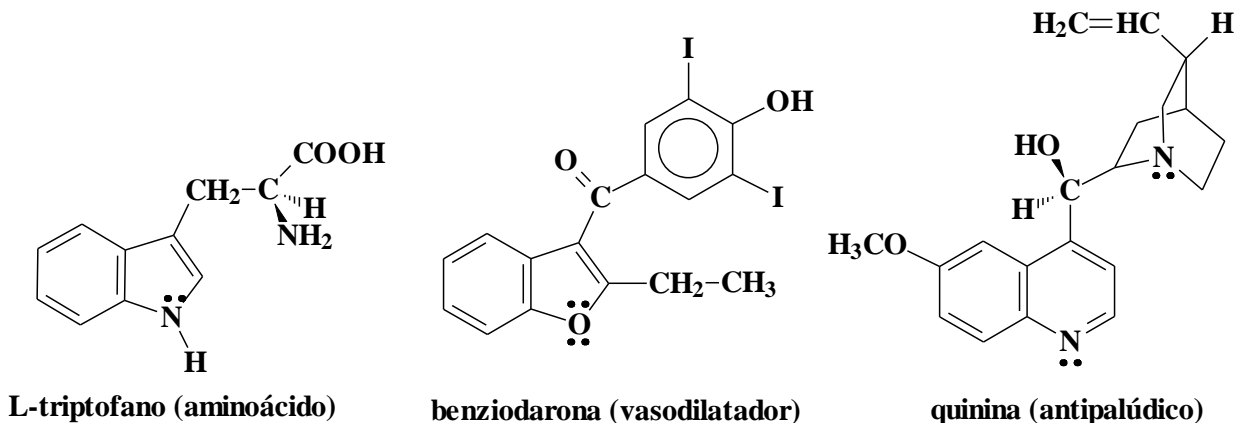


Figura no. 116. Compuestos heterocíclicos de interés científico e industrial

IV.2.- Hidrocarburos aromáticos polinucleares.

Se denominan así a aquellos compuestos químicos 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 de ellos es el **naftaleno** ($C_{10}H_8$) formado por dos anillos de benceno fusionados y que encierra 10 electrones π , y cuya estructura que junto a la de otros compuestos de más anillos se describen en la figura no 117, junto a sus correspondientes nombres.

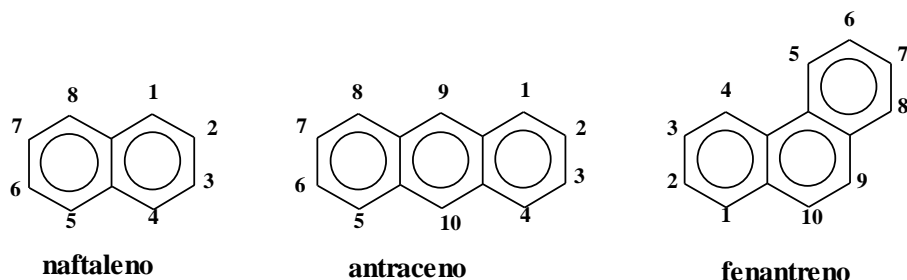


Figura no 117. Estructuras de compuestos aromáticos con varios anillos

En este tipo de compuestos 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 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 características de compuestos polienicos no aromáticos, tal y como lo podemos apreciar en el caso de las reacciones de halogenación en CCl_4 del antraceno y fenantreno, que se describen en la figura no. 118.

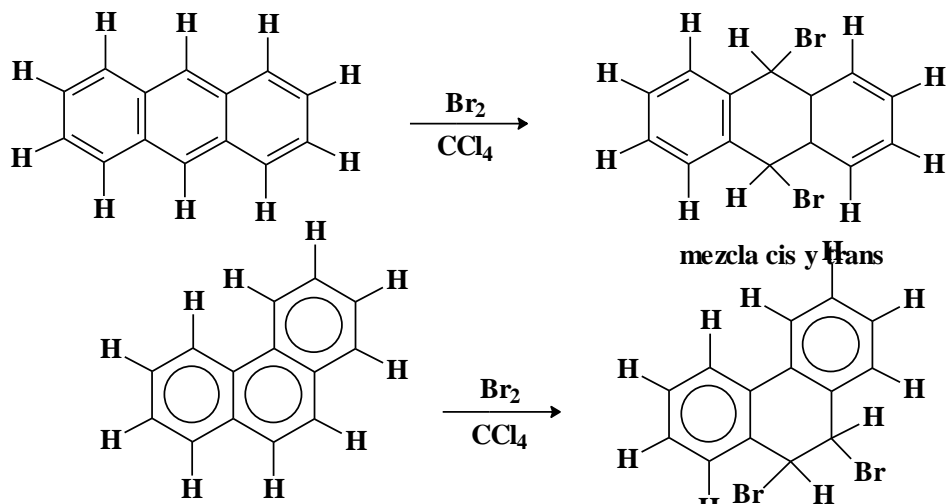


Figura no. 118. Reacciones de bromación del antraceno y fenantreno.

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 muestran en la figura no. 119, los cuales están presentes en el humo del tabaco.

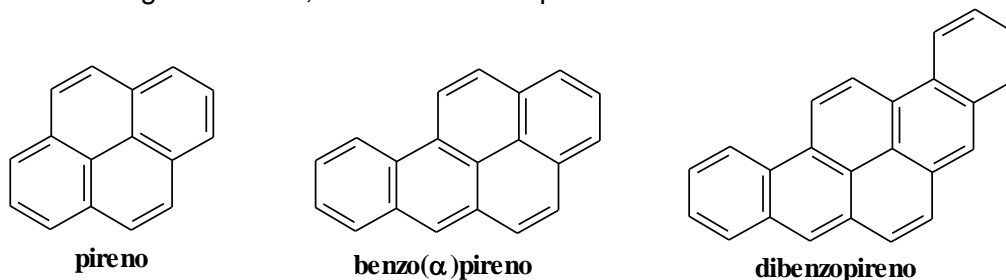


Figura no 119. Estructuras de compuestos polinucleares (cancerígenos)

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 epoxidiol, el cual reacciona con el DNA celular y da lugar a diferentes mutaciones que impiden que las células se reproduzcan de forma normal, como se puede apreciar en la reacción descrita en la figura no. 120.

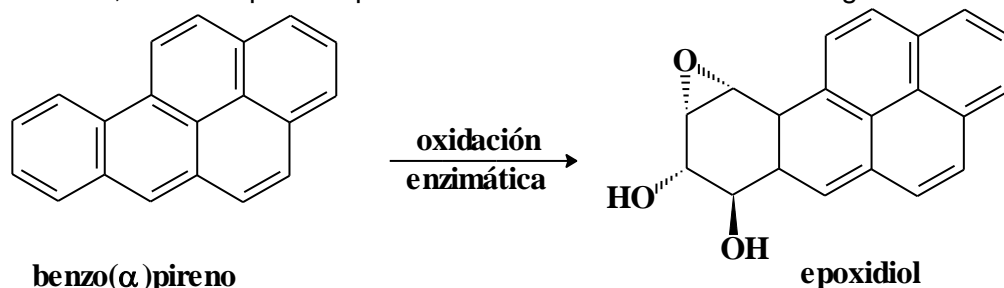


Figura no. 120. Reacción de transformación por oxidación enzimática del *benzo(α)pireno*.

V.- Principales apelaciones industriales del benceno y métodos industriales de sus derivados.

En la Figura no. 121 se resumen y se pueden apreciar todas las aplicaciones que presenta el benceno debido a ello su gran importancia tanto química como industrial.

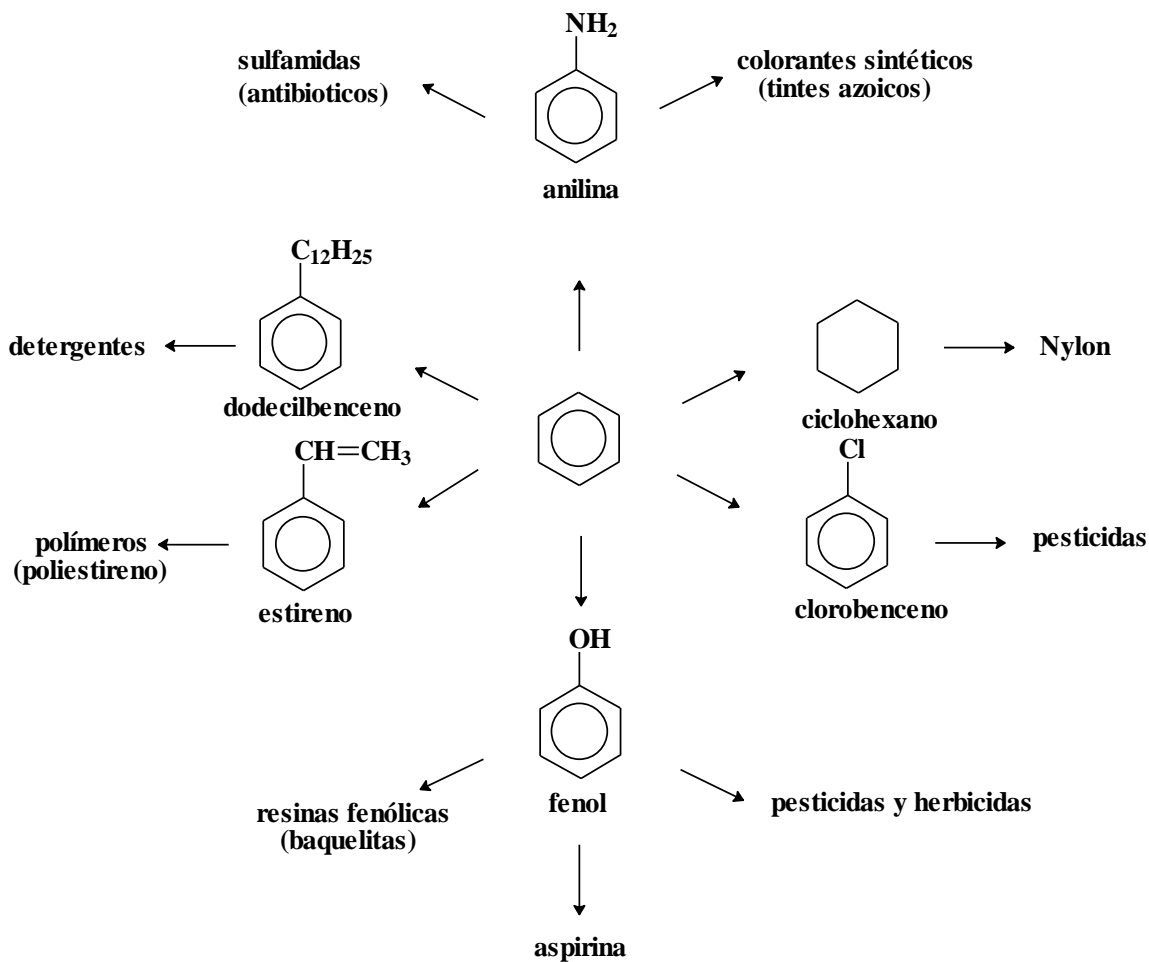
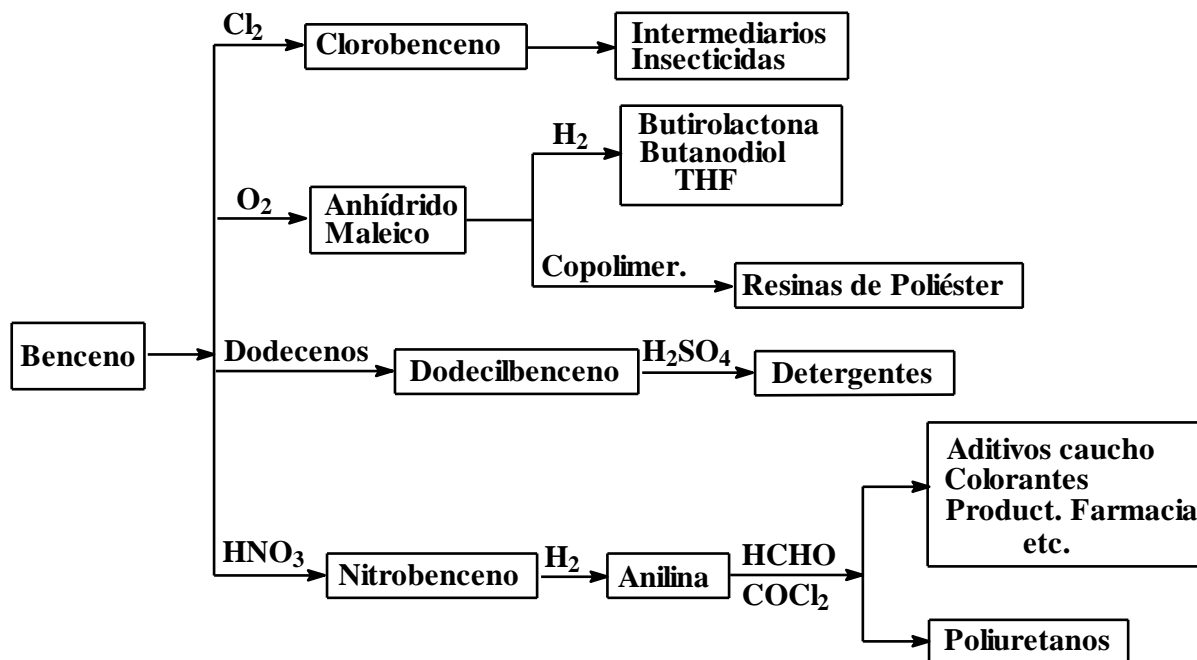
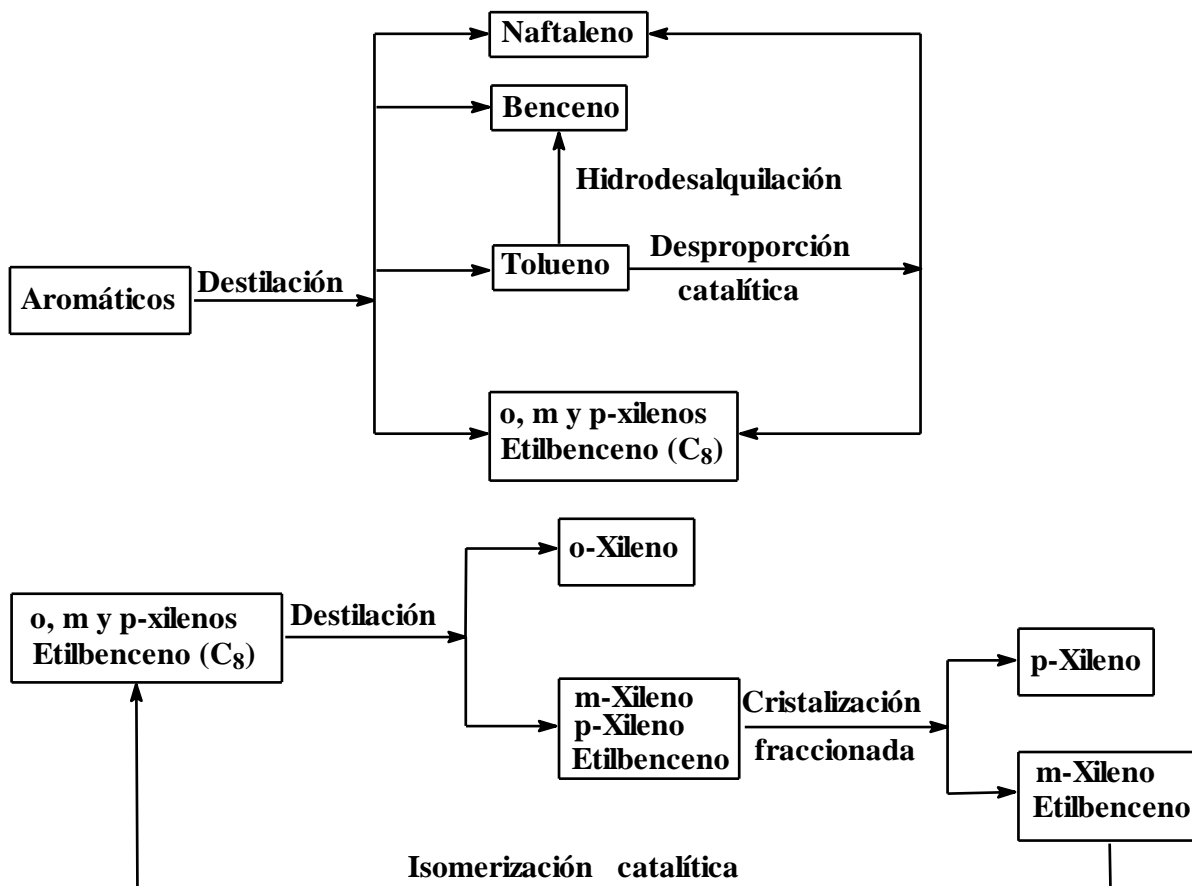
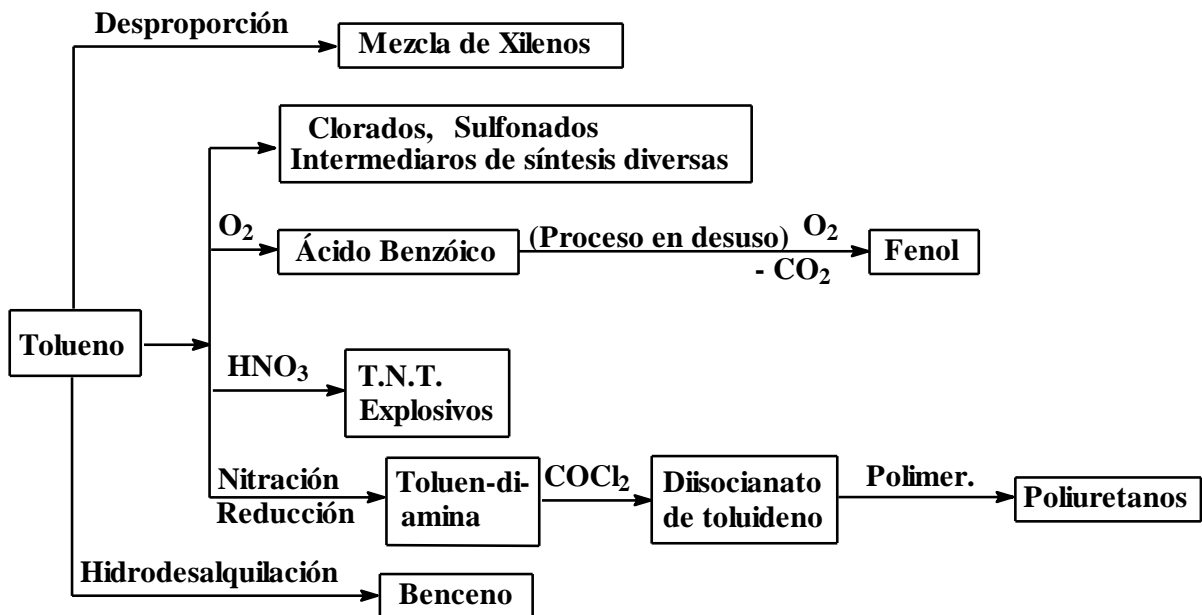
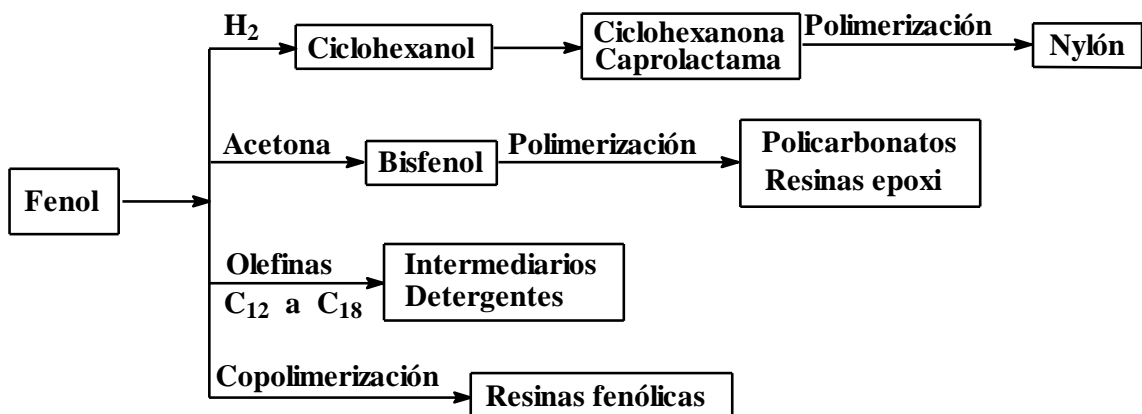
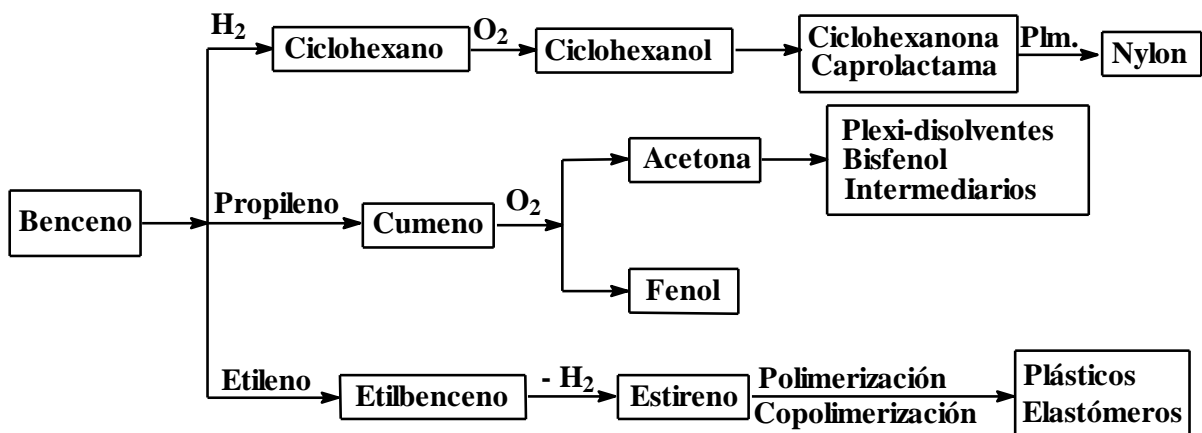
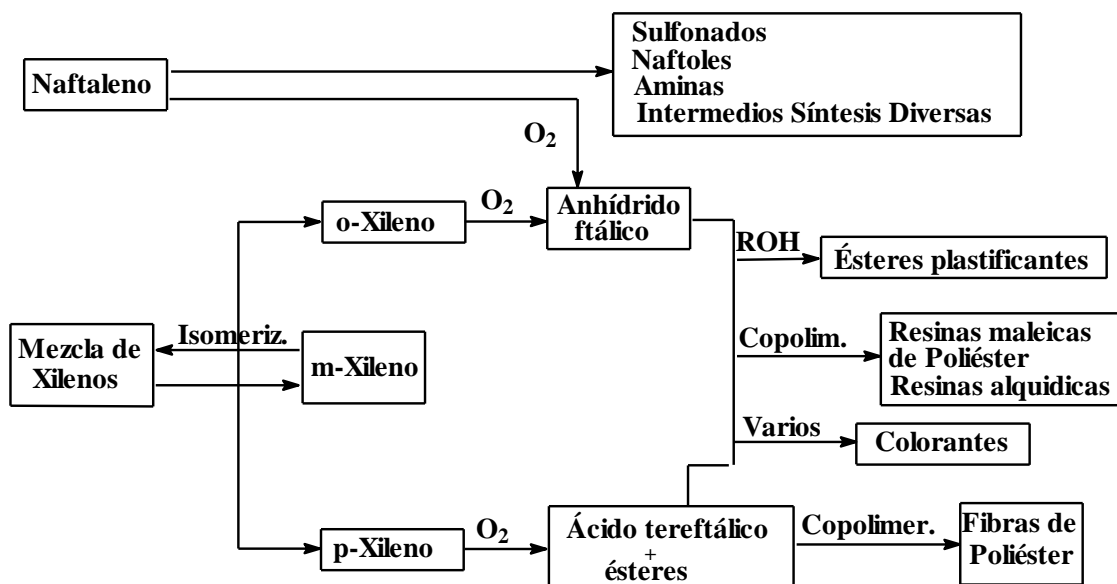


Figura no. 121. Aplicaciones del benceno

Métodos de separación y aplicaciones industriales del benceno y sus derivados.







Como se puede apreciar a este punto en la aparte anterior a este párrafo se han colocado una serie de diagramas industriales donde se muestran algunas rutas de aplicación para el benceno, así como su recuperación o separación mediante varias rutas con más detalle que no es la intención de este trabajo, cada una de estas rutas se podrán explorar con más detalle en la literatura técnica y científica, aquí solo las citamos con la intención de mostrar la gran importancia de los compuestos inorgánicos en la industria, la academia y la ciencia.

VI.- Fullerenos y fenoles.

VI.1.- 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 está constituido por capas formadas por anillos aromáticos fusionados. La otra forma conocida 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 nuevas estructuras estables de las cuales la más abundante fue una molécula que implicaba a 60 átomos de carbono de fórmula C_{60} , la cual constituye una nueva forma de carbono, junto con ella se obtuvo en menor medida el C_{70} . Estos compuestos se les denominaron fullerenos en honor al arquitecto norteamericano B. Fuller y cuya estructura se describe en la figura no, 122.

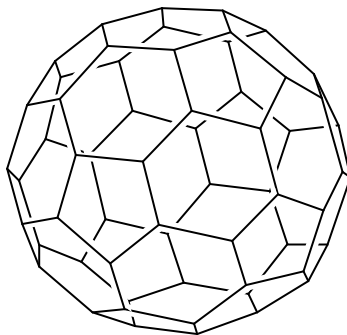


Figura no. 122. Estructura de un fullereno.

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 sobrepone formando una red continua 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 muy 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, tienen 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, como se puede apreciar en la figura no. 123.

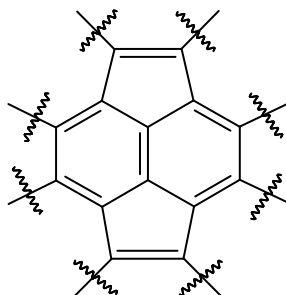


Figura no.123. Descripción geométrica de un fullereno.

En general, se conoce con el término de **fulerenos** (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, aun 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), una reacción simplificada de bromación la describimos en la figura no. 124.



Figura no. 124. Bromación de un fullereno C60.

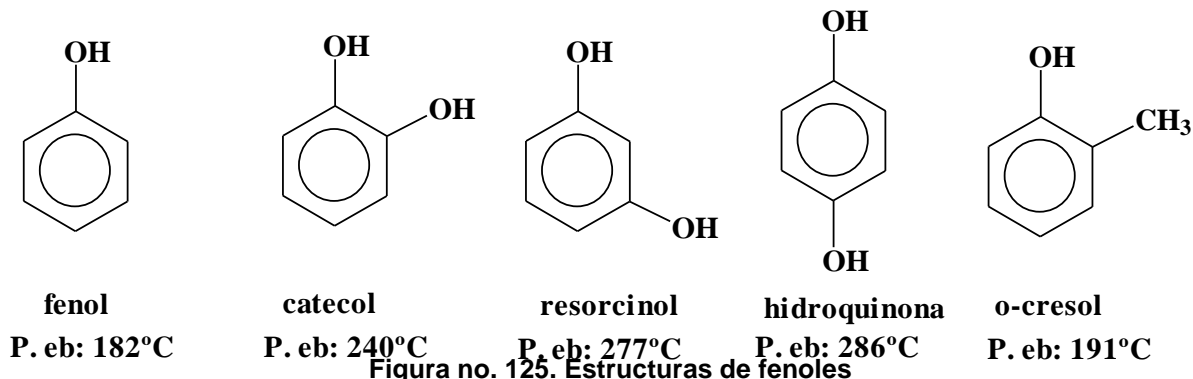
También es capaz de reaccionar con el cloro a temperaturas mayores ($>300^{\circ}C$).

Hay que tener en cuenta que los 60 carbonos son equivalentes (como sucede en el benceno) pero no es así con los enlaces. El C_{60} presenta dos tipos de enlaces, los *enlaces 6-6* compartido por hexágonos adyacentes y *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 los enlaces 6-6.

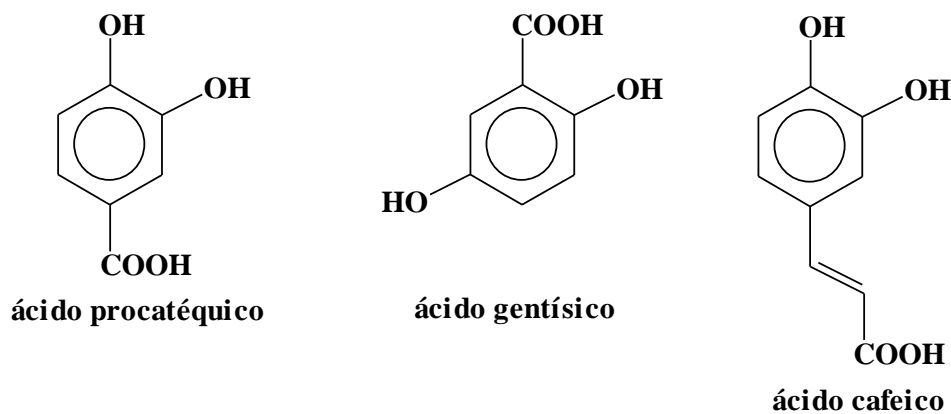
La importancia que tiene el descubrimiento de este tipo de moléculas es que abre un nuevo campo de posibles aplicaciones en la elaboración de nuevos tipos de polímeros, superconductores, estructuras con metales o con otros átomos atrapados dentro de estos agrupamientos de carbono, así como nuevos catalizadores,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

VI.2.- Fenoles

No sería bueno concluir este resumen sin citar a los *Fenoles*, compuestos que resultan de la sustitución de un hidrógeno de un anillo aromático por un grupo hidroxilo (-OH). Algunos ejemplos y estructuras de estos materiales con gran demanda industrial los mostramos en la figura no. 125, donde se describen también sus nombres y su punto de ebullición.



Este tipo de compuestos están presentes en gran medida en la naturaleza, donde suelen ser utilizados, por ejemplo, por algunas plantas como agentes de defensa, entre los que podemos citar a los descritos en la figura no. 126.



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 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 $^1\text{H-RMN}$ 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) Figura no. 127, o bien por la descomposición del cumeno catalizada con peroxicumeno que se produce como intermedio, tal y como lo describe la secuencia de reacciones implicadas en la figura no. 128.

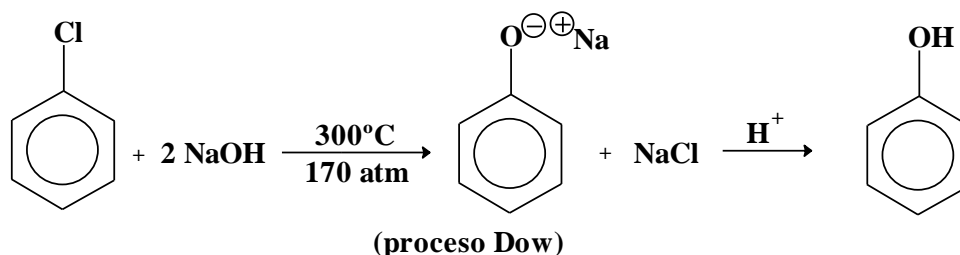


Figura no. 127. Proceso Dow para la obtención de fenol

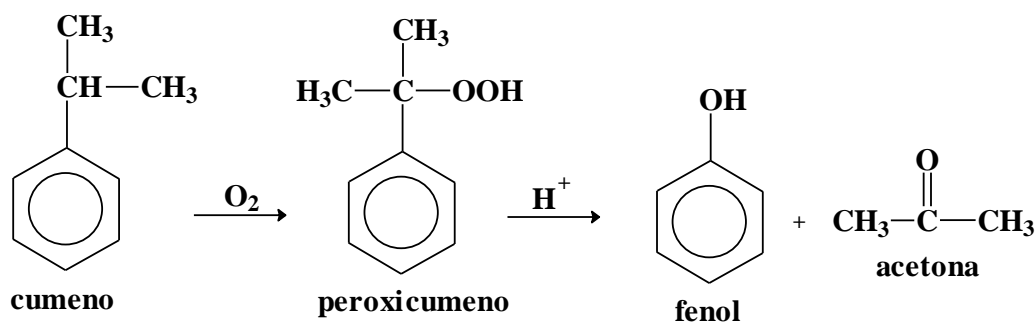


Figura no. 128. Obtención de fenol a partir de cumeno

En el laboratorio los procesos más utilizados para la obtención de fenol son la fusión alcalina de ácidos arenosulfónicos con NaOH a temperaturas elevadas, como se describe en la figura no. 129.

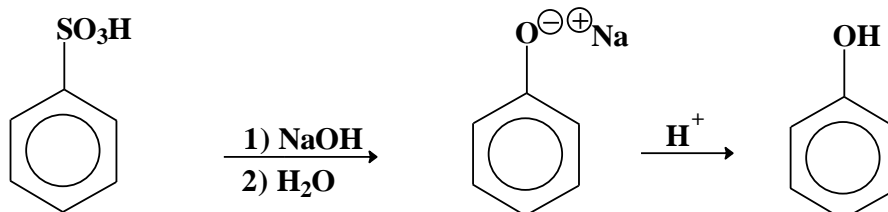


Figura no. 129. Obtención de fenol a partir de ácidos sulfónicos

Y la hidrólisis de sales de diazonio (tipo reacción de Sandmeyer), tal y como se describe en la figura no. 130.

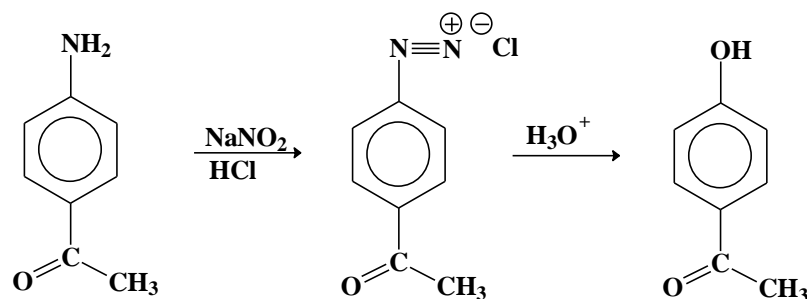


Figura no. 130. Obtención de fenol a partir de la reacción de Sandmeyer.

VI.2.1.- 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 similar, 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 se resume en las reacciones de disociación que se describen en la figura no. 131.

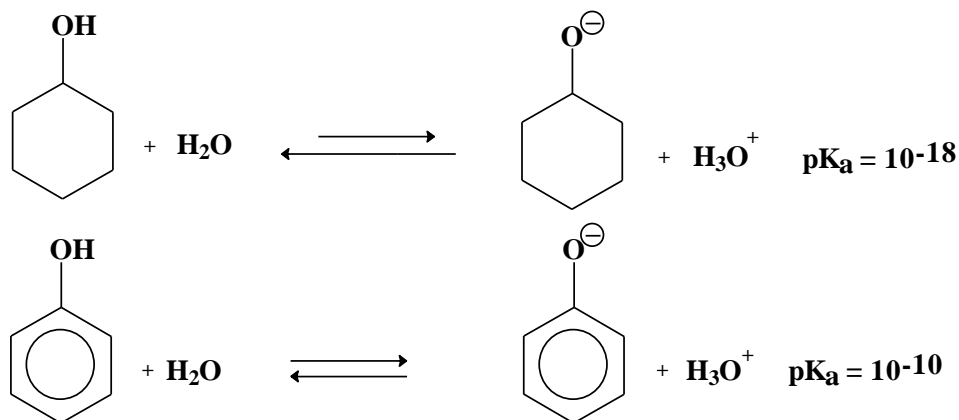


Figura no. 131. Reacciones de disociación del ciclohexanol y el fenol y sus valores de acidez.

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 en 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, como se aprecia en la descripción de la figura no. 132.

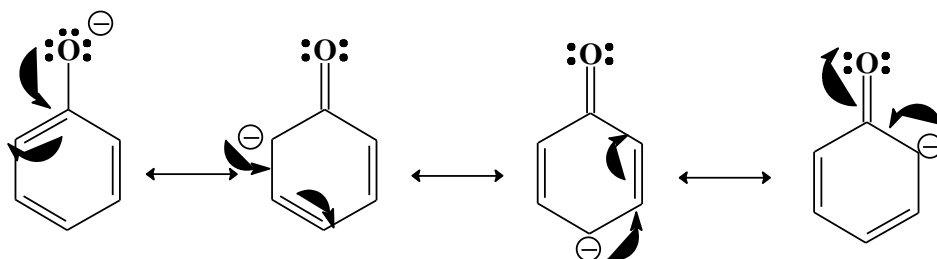


Figura no. 132. Estabilización por resonancia en el fenol.

Esta capacidad para deslocalizar la carga negativa entre cuatro átomos en lugar de concentrarla en un solo átomo es lo que produce un ion más estable. Como consecuencia de este efecto, los fenoles con grupos que son aceptores de electrones ($-NO_2$, $-Cl$) son más ácidos que el propio fenol por que ayudan a estabilizar la carga, mientras que los grupos donadores ($-R$, $-NH_2$) disminuyen la acidez porque desestabilizan el ion fenóxido.

VI.2.2.- Reacciones de los fenoles.

VI.2.2.1.- 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, tal y cual se describe en la figura no. 133.

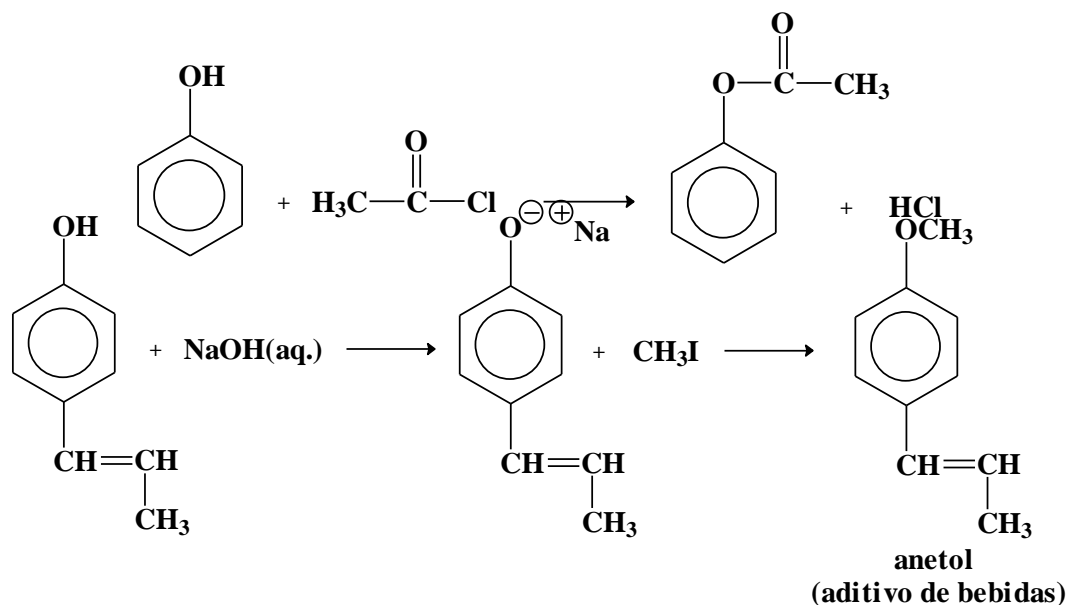


Figura no. 133. Reacciones típicas de los fenoles como alcoholes

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

VI.2.2.2.- 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 Friedel-Crafts relativamente débiles como el HF. Ejemplo de una reacción típica de halogenación de fenol es la que se describe en la figura no. 134.

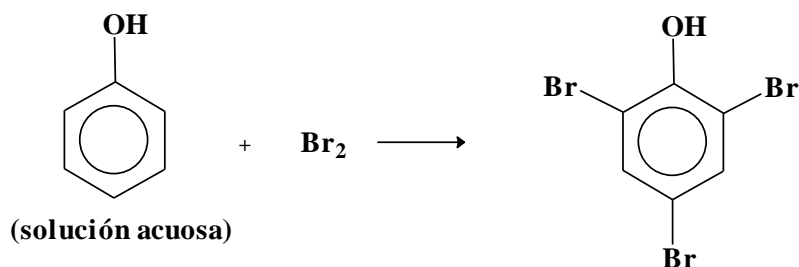


Figura no. 134. Reacción de bromación de fenol y su resultado.

Esta reacción al estar en disolución el fenol tiene lugar a través del ion fenóxido por lo cual es aún más reactiva. Si la reacción tiene lugar en forma ácida ya no interviene el ion fenóxido y se produce la halogenación normal, como lo muestra la reacción no. 135.

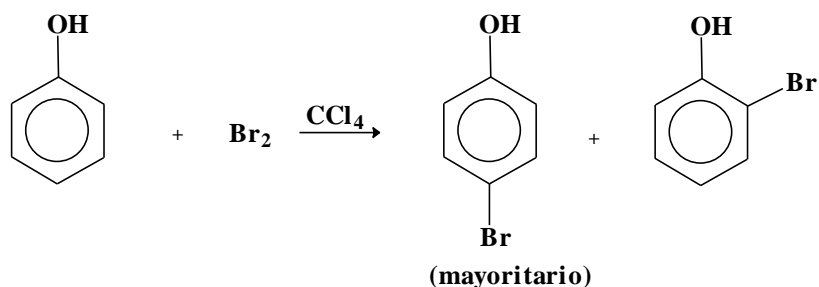


Figura no. 135. Reacción de bromación de fenol y su resultado.

El problema que presentan las acilaciones para los fenoles es que el rendimiento es bajo, salvo excepciones, debido fundamentalmente a que compite con la esterificación del grupo hidroxilo, tal y como se ejemplifica en la reacción que se describe en la figura no. 136.

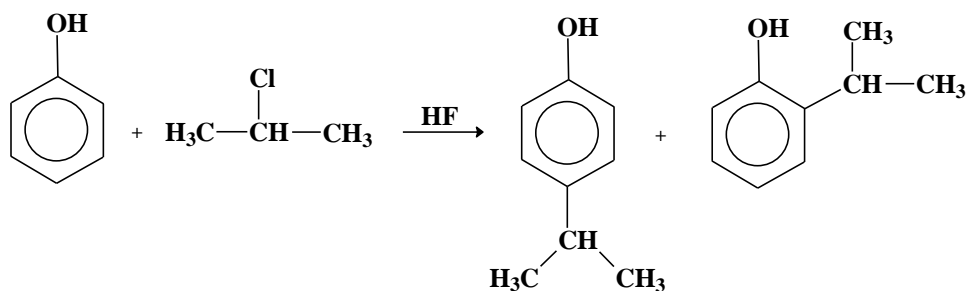
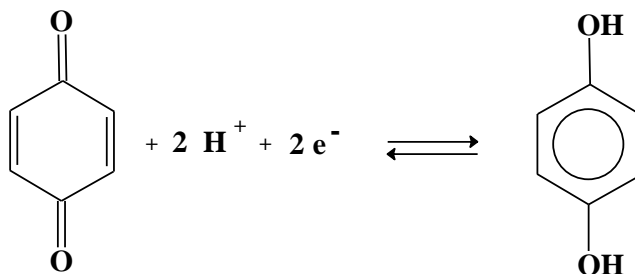


Figura no. 136. Reacción de acilación de fenol y su resultado.

VI.2.2.3.- Reacciones de Oxidación.

Los fenoles son especialmente susceptibles a la oxidación generando diferentes tipos de compuestos que los que se obtendrían por oxidación de alcoholes alifáticos. Cuando se trata el fenol con cualquier oxidante enérgico se obtiene como resultado una **2,5-ciclohexadieno-1,4-diona** conocida como **quinona**. Estos productos son muy abundantes en la naturaleza, ya que actúan como reactivos biológicos de equilibrio de oxidación-reducción, su comportamiento químico en la naturaleza y su estructura la podemos apreciar en la figura no. 137.

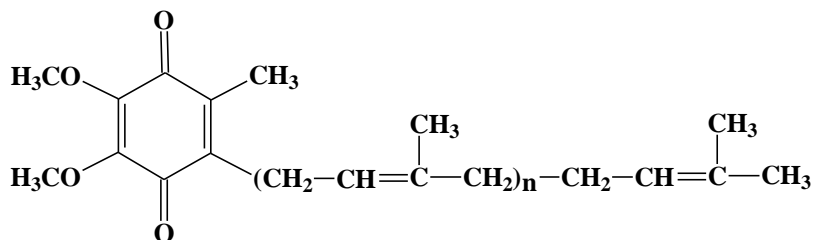


benzoquinona

hidroxiquinona

Figura no. 137. Estructura y comportamiento en la naturaleza de la quinona.

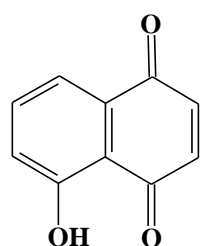
Ejemplo de ello lo tenemos en las *ubiquinonas* que actúan como agentes oxidantes bioquímicos en los procesos de transferencia electrónica relacionados con la producción de energía, un ejemplo de estos compuestos lo encontramos en la figura no. 138.



Ubiquinonas (n = 6 a 9 unidades de isopreno)

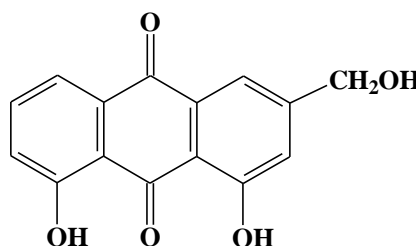
Figura no. 138. Estructura química de una ubiquinona

Otras quinonas naturales son las que se muestran en la figura no. 139:



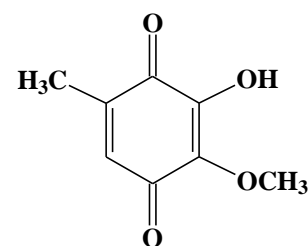
juglona

(en el nogal *Juglans regia*)



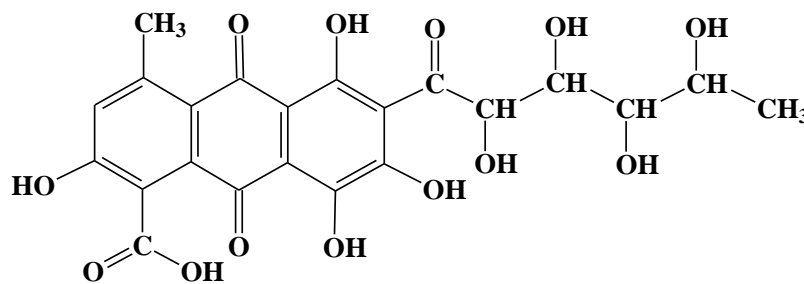
aloemodina

(en el aloe y el ruibarbo)



fumigatina

(antibiótico de origen natural)



ácido carmínico

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

Figura no. 139. Estructura química de quinonas naturales

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, entre los que podemos encontrar a los descritos en la figura no. 140, donde se muestran sus estructuras químicas y su coloración.

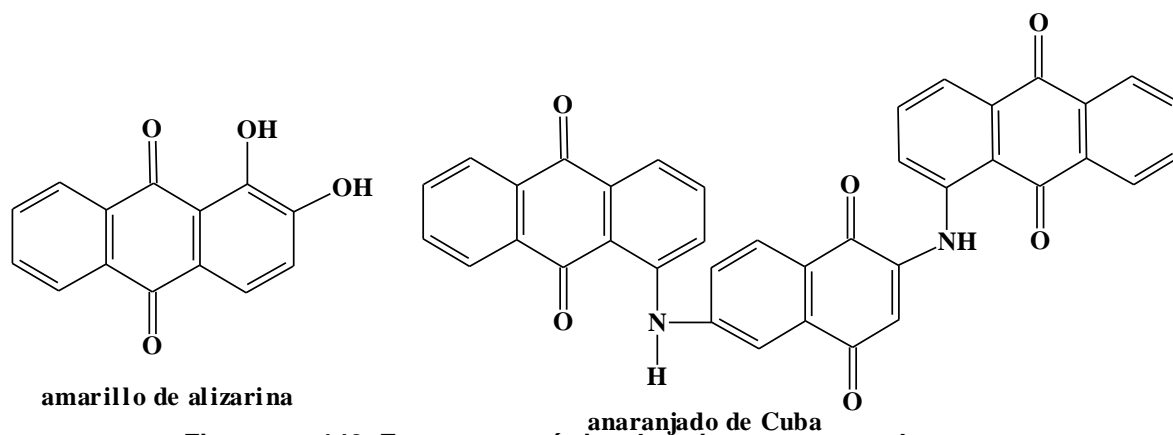


Figura no. 140. Estructura química de quinonas y sus colores

VI.2.3.- Métodos de obtención de quinonas.

Los métodos para la obtención de quinonas están basados en la oxidación de los correspondientes di fenoles, así como de aminas y amino fenoles con diferentes oxidantes, como se puede apreciar en los dos conjuntos de reacciones de la figura no. 141, que describen lo antes mencionado.

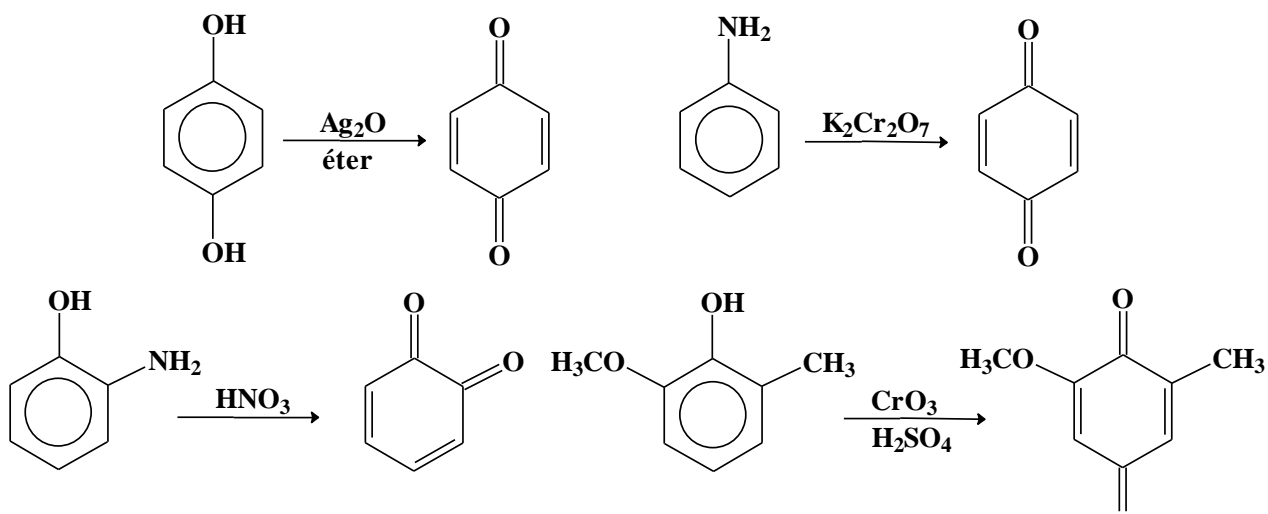


Figura no. 141. Reacciones típicas para la obtención de quinonas a partir de diferentes compuestos.

Las quinonas se nombran dependiendo del compuesto del cual derivan, así si derivan del benceno tenemos las *benzoquinonas*, si derivan del tolueno, *toluoquinonas*, si son del naftaleno *naftoquinonas*, si es del antraceno, *antraquinonas*, sus estructuras y nombres de algunas de ellas la encontramos resumidas en la figura no. 142.

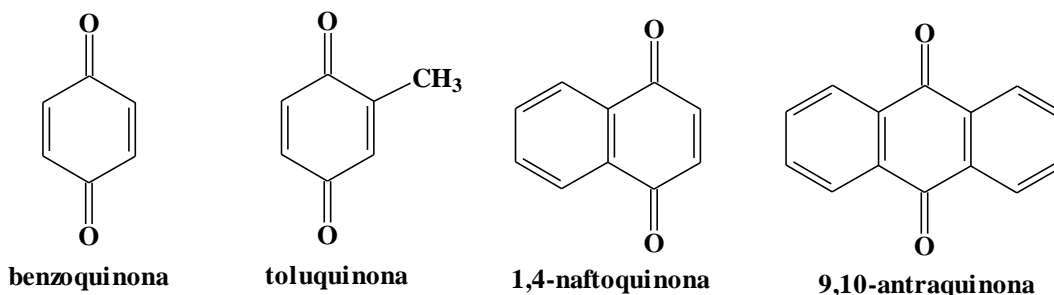


Figura no. 142. Estructura química y nombres de otras quinonas

VI.2.4.- Aplicaciones industriales de 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 intermedarios 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 el bisfenol A (2,2-difenolpropano), materia prima altamente demandada en la industria de los polímeros. Este producto es la base para la elaboración de las resinas epoxi y policarbonatos, su obtención se resume en la figura no. 143.

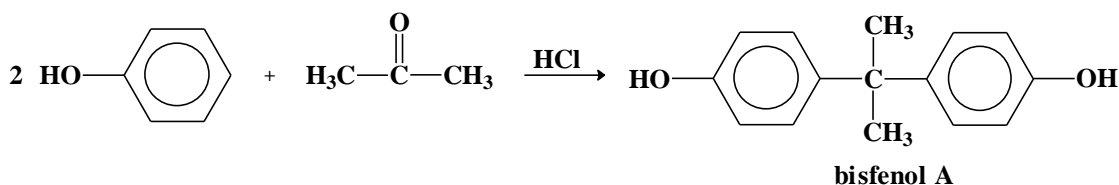


Figura no. 143. Reacción para la obtención de bisfenol A

Por reacción con alquenos 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 y cuyas estructuras químicas y nombres los puede observar en la figura no. 144.

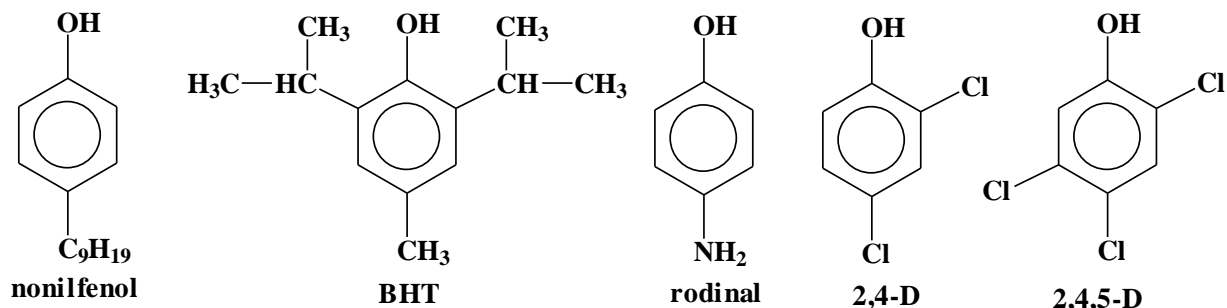


Figura no. 144. Estructura químicas y nombres de quinonas comercialmente disponibles.

Las principales aplicaciones de las quinonas las encontramos en la industria de los colorantes por diferentes procesos, sulfonación, aminación, etc., fundamentalmente derivados de la antraquinona. La 1-aminoantraquinona se usa como aditivo para plásticos de poli estireno con el objetivo de conseguir que sean sensibles a la luz y los convierta en sustancias fotodegradables, evitando así su acumulación como residuos sólidos y como se mencionó anteriormente en otros muchos campos de trabajo.

CONCLUSIONES.

El conocimiento acertado y preciso de los compuestos orgánicos nos permitirá definir su comportamiento y así seleccionar las materias primas apropiadas para las reacciones donde uno pretenda aplicar o en aplicación.

El determinar los posibles sucesos o hechos que se esperaran por su uso, su aplicación y las diferentes rutas de operación para su conocimiento aplicación y recuperación fueron los principales tópicos a resaltar en este resumen para que sea de utilidad principalmente a las personas dedicadas a la industria relacionada con estos compuestos y a los maestros y alumnos que están y/o estarán en contacto con el tema, muy basto pero a la vez de gran interés y preocupación a futuro sobre todo por los fuertes ataques de los ambientalistas a este tipo de materiales.

Establecer un resumen lo más completo posible, con la intención de que pueda ser utilizado por los estudiantes del tercer semestre de esta escuela, en la materia denominada Química de los Hidrocarburos y facilitarles su entendimiento y comprensión, de una forma más fácil y accesible.

BIBLIOGRAFÍA.

- 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, Nº 2, pp. 194-201.
- Eloy Vázquez-Labastida, Sergio Odín Flores Valle, Jesús Morales Infante y Álvaro de Jesús Cruz. "Reacciones de acilación del benceno con diferentes catalizadores empleando microondas como medio de energía". Tecnología y Humanística. (**2011**), Vol. 52. Págs. 21-24
- Mc Murry John, Química Orgánica. Internacional Thomson Editores S. A de C.V. (**2001**)
- Wade L. G. Jr., Química Orgánica 2ª Ed. Prentice Hall, Hispanoamericana S.A. (**1993**)
- Fox, M. A. y Whitesell, J. K., Química Orgánica 2ª Ed. Addison Wesley Longman, México (**2000**)
- Carey, F. A., Química Orgánica 3ª. Ed. MacGraw-Hill Interamericana de España S.A.U. (**1999**)
- Solomons T.W.G., Química Orgánica 10ª Ed. Editorial Limusa (**2009**)
- Morrison R. T. and Boyd R. N., Química Orgánica 5a Ed. Fondo Educativo Interamericano S.A. (**1998**)
- Wingrove S. Alen and Caret L. Robert., Química Orgánica. Editorial Hada (**1984**)
- Hart H. and Craine L. Química Orgánica. 9ª Edición. McGraw Hill (**1995**).
- Holum, J. R., Curso breve de Química Orgánica 3ª Edición. Limusa-Waley (**1994**)
- Streitweiser Andrew Jr & Keath Cock Clayton H., Química Orgánica 3ª Ed. Interamericana S.A (**1990**)
- Pine, Hendrickson, Cram Hammond Química Orgánica 2ª Ed. Editorial McGraw Hill (**1982**)
- Janice Gorzynski Smith, Organic Chemistry, 3rd Edition, Publisher: McGraw-Hill, (**2010**)
- Paula Yurkanis Bruice, Organic Chemistry, 6 Edition, Publisher: Prentice Hall, (**2010**)
- Organic Chemistry Study Guide : Organic compounds, formulas, isomers, Nomenclature, Reactions kinetics and mechanisms, Spectroscopy & more.[NOOK Book] by: MobileReference, FORMAT: NOOK Book (eBook)/**2010**
- David R. Klein. "Organic Chemistry", 1st Edition, Publisher: Wiley, John & Sons, Incorporated, (**2011**)
- K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, "Organic Chemistry", 6a Ed., Publisher: Freeman, W. H. & Company, (**2011**)
- Cesar Gómez S., Federico Domínguez S. y Rogelio Márquez N., Introducción a la Química Orgánica, Ed. IPN, México, CD y libro, (**2010**).
- <http://www.academiaminasonline.com/licenciaturas/quimicas/quimica-organica-i.html>
- http://chemistry.Gsu.EDU/post_docs/koen/wtutoria.html
- <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/index.mhtml>
- www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/index.mhtml