

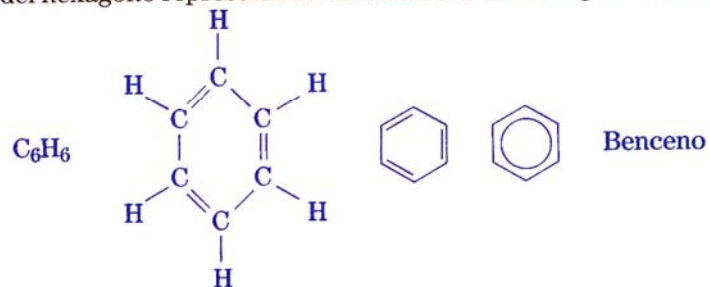
6

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

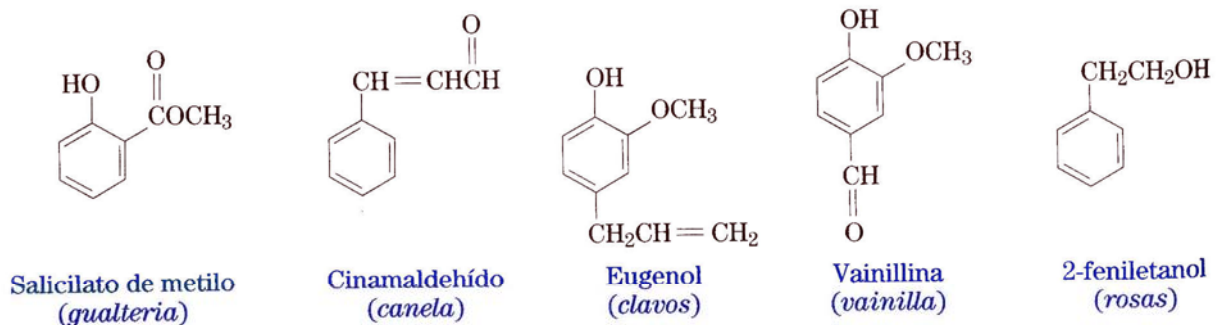
6.1 Introducción a los hidrocarburos aromáticos

compuestos aromáticos
compuestos que se parecen al benceno en cuanto a estructura y comportamiento químico

El término **aromático** se usa para referirse al benceno y a compuestos similares a él en cuanto a estructura y comportamiento químico. El benceno, C_6H_6 , es un compuesto cíclico que por lo común se escribe como un hexágono con enlaces dobles y sencillos alternados, o con un círculo dibujado en el centro de un hexágono. Cada vértice del hexágono representa un carbono con un hidrógeno unido a él.



Aunque el benceno y muchos otros compuestos aromáticos se extraen del material alquitranado de hulla, tienden a tener un olor fragante, de ahí el término *aromático*. Ciertos compuestos aromáticos con grupos funcionales adicionales imparten las fragancias características de gualteria, canela, clavos, vainilla y rosas.



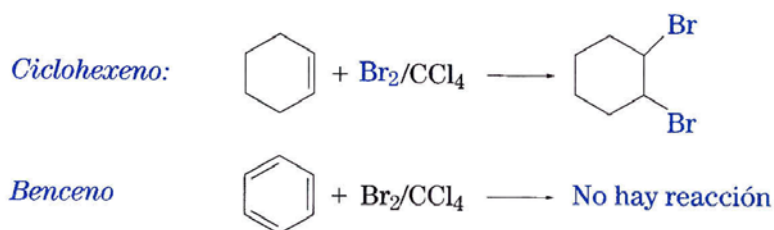
Los compuestos aromáticos, tanto naturales como sintéticos, tienen diversas aplicaciones, que incluyen usos como antisépticos, anestésicos locales, conservadores

dores de alimentos, componentes de gasolinas, colorantes, detergentes, plásticos y fibras sintéticas, analgésicos y otros fármacos.

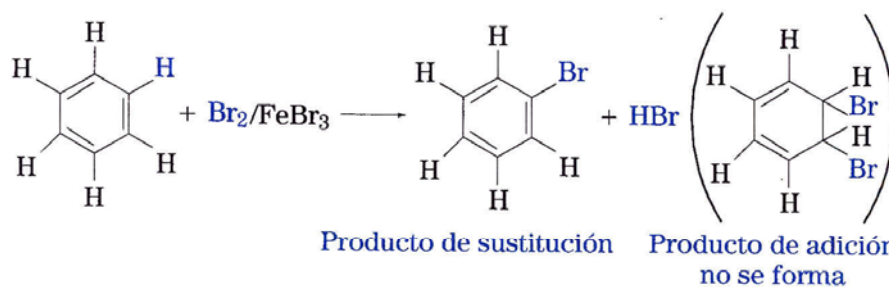
6.2 Benceno: estructura y enlaces

A. Características excepcionales del benceno

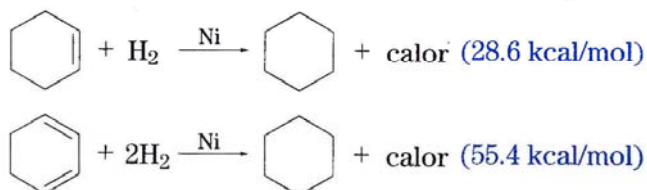
1. *Estabilidad inesperada.* El benceno es un compuesto excepcionalmente estable, como lo prueba su relativa resistencia a los cambios químicos; no sufre las reacciones de adición que son típicas de los alquenos, donde un doble enlace se convierte en un enlace sencillo. Por ejemplo, el ciclohexeno reacciona de manera instantánea con una solución relativamente diluida de bromo en tetracloruro de carbono, decolorándose de inmediato al formarse 1,2-dibromociclohexano. El benceno, con lo que parece ser el equivalente de tres dobles enlaces, sorprendentemente no reacciona en absoluto con el bromo en estas condiciones.



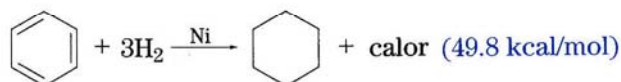
Para reaccionar con bromo, el benceno requiere un catalizador (FeBr_3), y aun así sufre sustitución en vez de adición. En las reacciones de sustitución, se conserva la integridad del anillo bencénico —una prueba de su extraordinaria estabilidad.



El benceno sufre ciertas reacciones de adición, pero con más dificultad de la que cabría esperar y, una vez más, con resultados sorprendentes. Por ejemplo, la hidrogenación de ciclohexano es una reacción exotérmica que desprende 28.6 kcal de energía por cada mol de ciclohexeno hidrogenado. El 1,3-ciclohexadieno, con dos veces el número de enlaces dobles, produce casi el doble de energía al hidrogenarse, como sería de esperar.



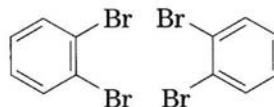
Siguiendo la misma lógica, esperaríamos que el benceno, con lo que parecen ser tres dobles enlaces carbono-carbono, produjera tres veces la energía que desprende el ciclohexeno al hidrogenarse, u 85.8 kcal/mol. Pero la hidrogenación del benceno produce 49.8 kcal/mol, incluso menos que la que produce el 1,3-ciclohexadieno.



El benceno contiene 36 kcal/mol, menos energía que la que se predice. A esta diferencia de energía se le llama **energía de resonancia**. El benceno es 36 kcal/mol más estable de lo que se esperaría.

energía de resonancia
una medida del grado en el cual un compuesto está estabilizado por resonancia

2. *Longitudes de enlace carbono-carbono.* Sólo se conoce una forma de 1,2-dibromobenceno. Las estructuras siguientes representan el mismo compuesto no obstante que, tal como están escritas, los átomos de bromo flanquean un enlace sencillo en un caso y un doble enlace en el otro.



Las mediciones físicas muestran que todas las longitudes de enlace carbono-carbono del benceno son idénticas y de longitud intermedia entre los enlaces carbono-carbono sencillos y dobles normales.

C—C	C≡C	C=C
Enlaces sencillos	Enlaces de benceno	Dobles enlaces
1.54 Å	1.40 Å	1.34 Å

Como consecuencia, el benceno se suele representar como un hexágono con un círculo dibujado en su interior en vez de con enlaces dobles y sencillos alternados. El círculo dentro del hexágono es descriptivamente más exacto, y el modelo de enlaces sencillos y dobles alternados es mejor para la contabilidad de los electrones.

B. Los enlaces del benceno

1. *Imagen de híbrido de resonancia del benceno.* El benceno se puede describir con dos formas de resonancia (véase en la sección 5.4 una introducción a la resonancia).



Formas de resonancia del benceno

formas de resonancia
estructuras simbólicas, inexistentes, que difieren sólo en las posiciones de los electrones y que se usan para describir una molécula o ion real

Las **formas de resonancia** (indicadas con una flecha de doble punta) sirven para describir la deslocalización de electrones. Ellas mismas no existen en realidad. En vez de ello, las formas de resonancia son estructuras electrónicas clásicas que se usan para describir una estructura más compleja; difieren sólo en la posición de los electrones, no de los átomos. En las dos formas de resonancia del benceno, las posiciones de los dobles enlaces carbono-carbono cambian, pero los átomos de carbono permanecen estacionarios.

híbrido de resonancia
 "promedio" de las formas de resonancia que se usan para describir una molécula o ion que no se puede describir por medio de una sola estructura

Sin embargo, el benceno no alterna entre las dos estructuras de resonancia, ni unas moléculas de benceno tienen una forma y el resto la otra. La verdadera estructura del benceno es un promedio de las formas de resonancia que se llama **híbrido de resonancia**. Siempre que hay un doble enlace en una representación de resonancia, hay un enlace sencillo en la otra. Al sacar un promedio de ellas, se obtiene un híbrido de resonancia con seis enlaces carbono-carbono idénticos, todos ellos de longitud intermedia entre los enlaces carbono-carbono dobles y sencillos, que por lo común se representan por un círculo inscrito en un hexágono.



Híbrido de resonancia del benceno

Describir el benceno usando dos formas de resonancia para representar el híbrido de resonancia es análogo a describir una mula como un híbrido de un caballo y un burro.* La mula no es un caballo parte del tiempo y un burro durante el resto, sino una criatura individual con características de ambos. La analogía fracasa en cuanto a que los caballos y los burros existen en realidad, no así las estructuras de resonancia que contribuyen al híbrido. Otra analogía, que describe un rinoceronte como un híbrido del dragón y el unicornio, ambos ficticios, es mejor.† El rinoceronte es real, pero el dragón y el unicornio no lo son.

2. *Imagen de orbitales moleculares del benceno.* Una descripción de orbitales moleculares del benceno explica de manera más satisfactoria la estructura del híbrido de resonancia. Puesto que cada uno de los carbonos de las formas de resonancia participa en un doble enlace, y sabemos que un doble enlace se compone de un enlace σ y un enlace π , cada carbono debe poseer un orbital p (figura 6.1a). La única diferencia en las dos formas de resonancia está en cuáles orbitales p se muestran traslapados (figura 6.1b). Sin embargo, si nos pudiéramos poner en la posición de un orbital p, encontraríamos que los dos orbitales p adyacentes a ambos lados de nosotros serían idénticos y equidistantes. En consecuencia, el orbital p se traslaparía necesaria e inevitablemente con *ambos* orbitales p adyacentes. Ésta es la situación de los orbitales p del benceno. Existe un traslape continuo de los seis orbitales p alrededor del anillo en el híbrido de resonancia (figura 6.1c). Esto explica el hecho de que todos los enlaces carbono-carbono del benceno sean equivalentes y de longitud intermedia entre la de un enlace sencillo y uno doble.

C. Estructura del benceno—un resumen

Los enunciados sinópticos que siguen describen el benceno, el padre de los compuestos aromáticos (véase la figura 6.1).

1. La fórmula molecular es C_6H_6 .
2. Los átomos de carbono existen formando un anillo plano de seis miembros con una nube de seis electrones π que se traslapan arriba y abajo del anillo.

*Analogía propuesta por G. W. Wheland, de la Universidad de Chicago.

†Analogía propuesta por J. D. Roberts, del Instituto de Tecnología de California.

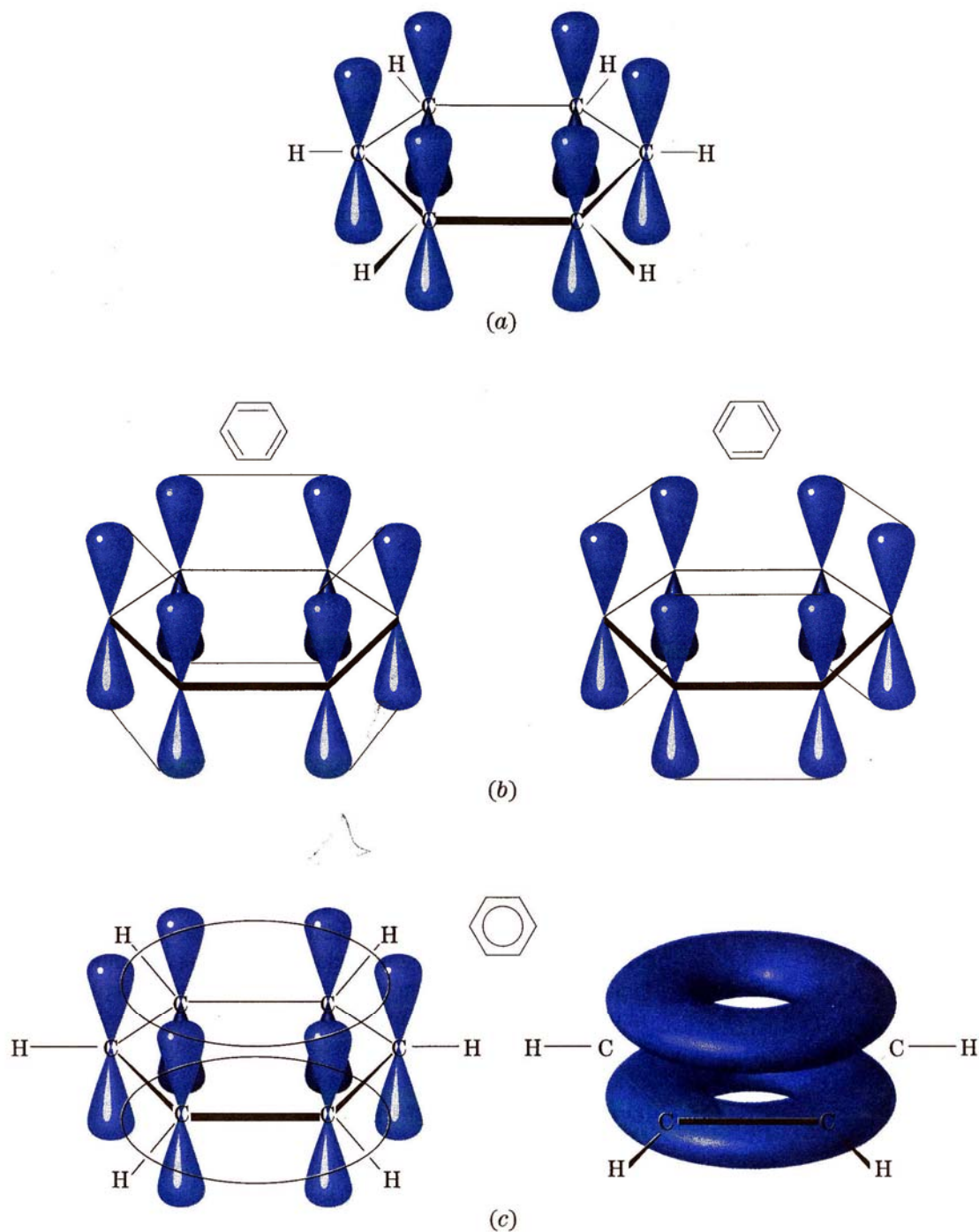


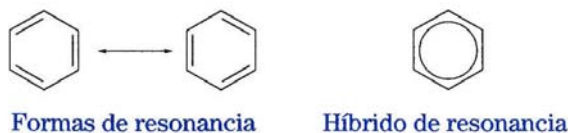
FIGURA 6.1

Representación de enlaces π del benceno. (a) Cada carbono del anillo bencénico tiene un orbital p. Las líneas continuas representan enlaces σ . (b) Formas de resonancia del benceno. (c) Híbrido de resonancia del benceno, donde se muestra el traslape continuo de orbitales p. La nube π total representa seis electrones con deslocalización por encima y por debajo del anillo.

- Los seis carbonos son equivalentes.
- Todas las longitudes de enlace carbono-carbono son equivalentes y de longitud intermedia entre la de un enlace sencillo y uno doble.
- Los seis hidrógenos son equivalentes.
- Todos los carbonos son trigonales, con hibridación sp^2 y tienen ángulos de enlace de 120° .

Una amplia variedad de estructuras se pueden clasificar como compuestos aromáticos, y todas son más estables de lo que se habría predicho. Todas tienen características estructurales parecidas a las del benceno: cíclicas, planas, orbital p en cada átomo y 2, 6, 10, 14, 18, etc., electrones π (el benceno tiene seis; el naftaleno del ejemplo 6.1 tiene 10 y el antraceno del problema 6.1 tiene 14), los cuales están deslocalizados por resonancia.

El benceno se representa ordinariamente con enlaces dobles y sencillos alternados (formas de resonancia) o con un círculo en un hexágono (híbrido de resonancia).



El círculo en el hexágono representa con más claridad que todos los enlaces carbono-carbono son equivalentes y de longitud intermedia entre enlaces dobles y sencillos. La representación de enlaces dobles y sencillos alternados es buena para llevar la cuenta de los electrones y para escribir mecanismos de reacción. Por esta razón, la usaremos a lo largo del texto. Sin embargo, no debemos olvidar que no hay enlaces dobles ni sencillos y que las formas de resonancia no existen siquiera; simplemente se usan para describir una estructura más compleja.

Ejemplo 6.1

En seguida se muestra una estructura clásica para el naftaleno. Dibuje el híbrido de resonancia y la imagen de enlaces π .

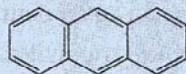
Solución

Al dibujar el híbrido de resonancia y la imagen de enlaces π , observe que cada carbono del naftaleno participa en un doble enlace y, por tanto, tiene un orbital p. Dibuje el armazón del naftaleno, ponga un orbital p en cada carbono y conecte los orbitales p en forma continua alrededor del anillo para obtener la imagen de enlaces. Para simplificar el dibujo de la imagen de enlaces, es mejor representar el naftaleno en forma vertical. El híbrido de resonancia se debe mostrar con un círculo en cada anillo, como se hizo con el benceno.



Problema 6.1

A continuación se muestra una estructura clásica para el antraceno. Dibuje el híbrido de resonancia y una imagen de enlaces π .

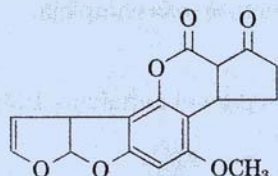


Antraceno (del alquitrán de hulla)

CONEXIONES 6.1**Cáncer y carcinógenos**

Muchos compuestos aromáticos han sido señalados como agentes causantes de cáncer. Entre ellos hay especies tanto naturales como sintéticas.

El cáncer es un término que induce temor en el corazón de todo mundo. Si bien continuamos dominando las infecciones bacterianas y virales y controlamos las afecciones cardíacas, el cáncer permanece obstinadamente resistente a la curación. Este mal se caracteriza por la proliferación de células más allá de las necesidades normales de crecimiento y reemplazo de un organismo. Existen muchos agentes naturales y del entorno, llamados en forma genérica *carcinógenos*, capaces de causar o estimular procesos cancerosos. Algunas de estas sustancias son inevitables, mientras que otras son cuestión de la elección de un estilo de vida.

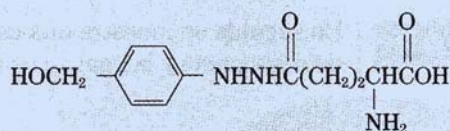
Aflatoxina B₁

Aunque tanto los hongos como las plantas pueden ser fuente de medicamentos benéficos, otros producen compuestos aromáticos que son potentes carcinógenos. Entre estas sustancias químicas están la aflatoxina B₁ y la agaritina, que provienen de hongos, y diversas toxinas del tabaco.

La aflatoxina B₁ es producida por un moho, *Aspergillus flavus*, que crece en cultivos tales como maíz, chiles secos y cacahuates; es a la vez tóxica y carcinogénica, y a veces se encuentra en la mantequilla de cacahuete hecha en casa, así como en los alimentos básicos de las naciones en vías de desarrollo.

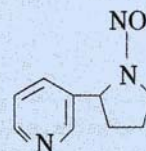
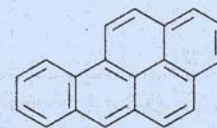
La agaritina se encuentra en hongos, incluso en los que son comestibles. No es tan potente como la aflatoxina B₁, pero nadie querría consumir cantidades excesivas para probar un argumento.

También se pueden encontrar carcinógenos en plantas, en forma destacada en el tabaco, que contiene nitrosornicotina y otras toxinas relacionadas. Se ha demostrado que el humo del cigarrillo contiene más de 4000 compuestos químicos, entre ellos varios aromáticos policíclicos como el benzo[a]pireno. Éstos son algunos de los materiales carcinógenos más potentes que se conocen. Por un extraño capricho de la naturaleza, los aromáticos policíclicos se convierten en carcinógenos durante el proceso natural de biotransformación dentro del cuerpo; se oxidan a epóxidos, electrófilos que son atraídos a los anillos, ricos en electrones y nitrogenados, del DNA y el RNA, nuestra memoria genética. Las reacciones resultantes alteran la integridad del código genético.



Agaritina

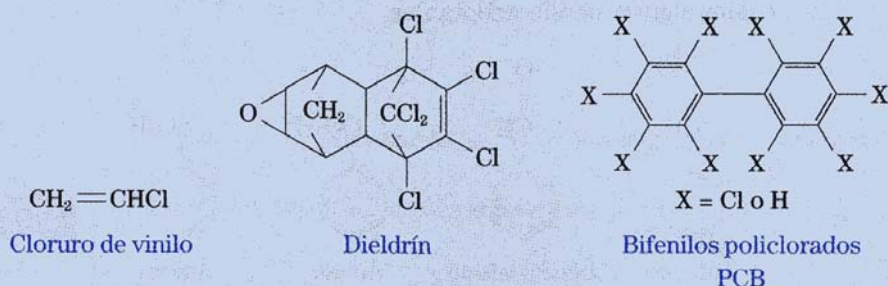
El cáncer pulmonar ha sido indiscutiblemente vinculado con el hábito de fumar y es casi siempre mortal. Los cónyuges e hijos de fumadores también presentan una incidencia superior a la normal de esta mortífera forma de cáncer cuando se exponen pasivamente al humo que exhala el fumador.

Nitrosornicotina
(se encuentra en el tabaco)Benzo(a)pireno
(producto del humo del tabaco)

CONEXIONES 6.1 (CONT.)

Los hidrocarburos halogenados sintéticos también son carcinógenos potenciales. Esto ha conducido al control estricto o prohibición total de algunos productos químicos industriales y agrícolas. La unidad monomérica del cloruro de polivinilo, el cloruro de vinilo, es un carcinógeno, al igual que el insecticida prohibido dieldrín y los compuestos aromáticos que todavía se encuentran en transformadores eléctricos, los policlorobifenilos (PCB).

El autor de la moderación al evaluar sustancias químicas. Él ha documentado muchos carcinógenos naturales a los cuales nos exponemos todos los días, en cantidades comparables a los carcinógenos industriales, con pocos efectos observables. De hecho, muchas sustancias clasificadas por la Environmental Protection Agency (Dependencia para la Protección del Medio Ambiente) de Estados Unidos como carcinógenos no causan cáncer de forma



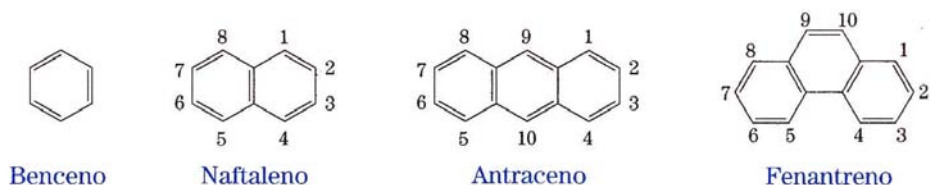
Existe mucha controversia en torno a los límites seguros de exposición, por ejemplo en relación con la cantidad de una toxina o carcinógeno que se puede consumir sin peligro. El Dr. Bruce Ames de la Universidad de California en Berkeley, descubridor de una prueba de carcinogenicidad que se usa ampliamente, es un bien defen-

directa; pueden ser precursores, estimuladores o especies que cooperan, de acuerdo con las circunstancias y con otras sustancias químicas, para iniciar el proceso de crecimiento canceroso. Se trata de un debate que continúa y que requiere que los ciudadanos estén científicamente informados.

6.3 Nomenclatura de compuestos aromáticos

A. Sistemas anulares de hidrocarburos aromáticos

El benceno, C_6H_6 , es el anillo aromático más común. Existen diversos hidrocarburos aromáticos de anillos fusionados, de los cuales el naftaleno, el antraceno y el fenantreno son los más comunes. El sistema de numeración que se muestra se usa para designar derivados de estos tres compuestos.

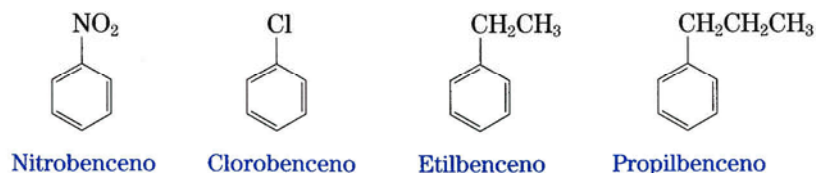


Problema 6.2

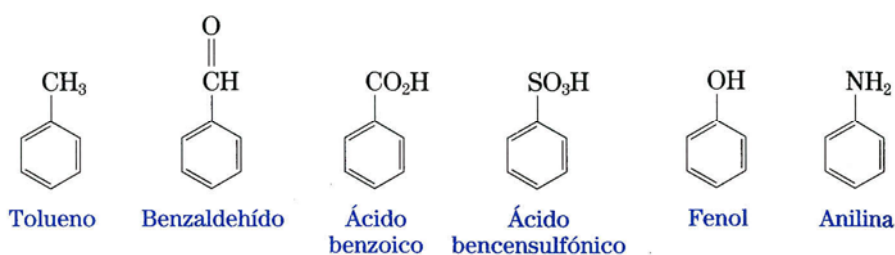
Dibuje todos los isómeros de posición en los cuales un bromo puede reemplazar un hidrógeno en el (a) naftaleno, (b) antraceno y (c) fenantreno. No repita estructuras. Ahora escriba la fórmula molecular de cada compuesto.

B. Bencenos monosustituídos

Los bencenos monosustituídos se designan como derivados del benceno.

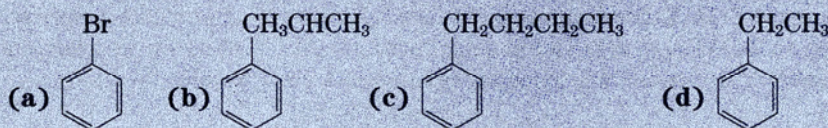


Siempre se han usado nombres comunes para ciertos derivados del benceno, los cuales siguen siendo aceptables.



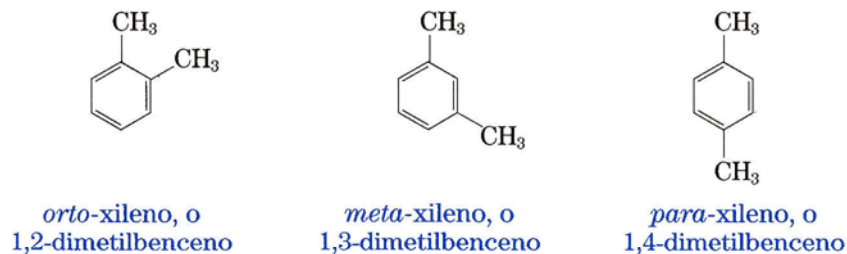
Problema 6.3

Dé nombre a los compuestos siguientes:

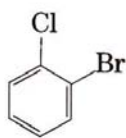
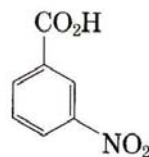
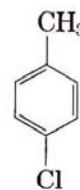


C. Bencenos disustituídos

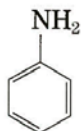
Para dar nombre a un benceno disustituído, se deben identificar ambos grupos y sus posiciones relativas. Todo benceno disustituído tiene tres isómeros de posición, como se ilustra con los xilenos (dimetilbencenos que se usan en la gasolina de alto octano). Si los grupos están adyacentes, en una relación 1,2, se les llama *orto* (o); si la relación es 1,3, *meta* (m); y si es 1,4, *para* (p).



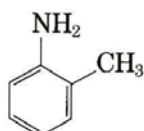
Cuando dos sustituyentes son distintos, se ponen ordinariamente en orden alfabético. Si el compuesto es un derivado de un benceno monosustituído que se designa con un nombre común aceptado, se le puede dar nombre como tal.

*o*-bromoclorobencenoácido *m*-nitrobenzoico*p*-clorotolueno

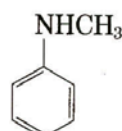
Los sustituyentes que están en el nitrógeno de la anilina se designan con una N.



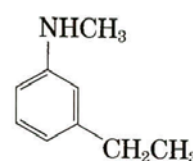
Anilina



2-metilanilina



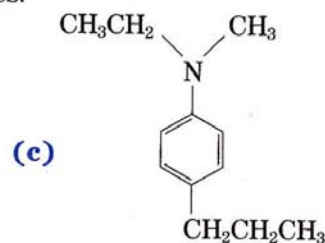
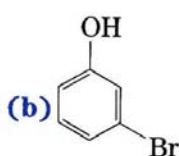
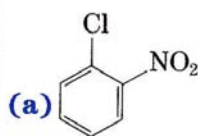
N-metilanilina



3-etil-N-metilanilina

Ejemplo 6.2

Dé nombre a los compuestos siguientes:

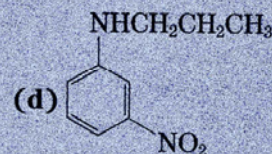
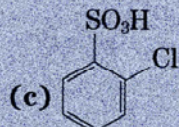
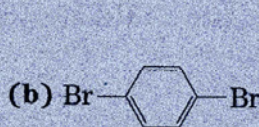
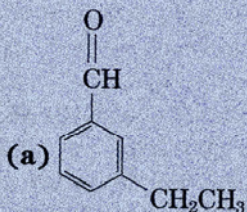
**Solución**

- (a) Hay dos sustituyentes en una relación 1,2, u orto; ambos se designan con prefijos. *o*-cloronitrobenzeno, o 1-cloro-2-nitrobenzeno
- (b) Cubra el bromo con el dedo y verá hidroxibenceno, que comúnmente se conoce como fenol. Los dos grupos son *meta* (1,3). *m*-bromofenol, o 3-bromofenol
- (c) Si se reemplazaran los grupos metilo, etilo y propilo por hidrógenos, el compuesto sería anilina. Este compuesto es anilina con un grupo propilo para (o 4-) y con grupos etilo y metilo N sustituidos.

N-etil-N-metil-4-propilanilina

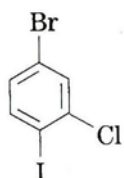
Problema 6.4

Dé nombre a los bencenos disustituídos siguientes:

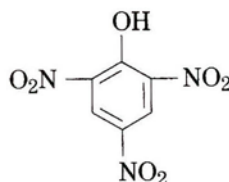


D. Bencenos polisustituídos

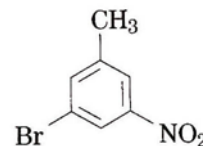
Cuando hay más de dos grupos en un anillo bencénico, se deben numerar sus posiciones. Las designaciones orto, meta y para no son aceptables. Si uno de los grupos se asocia con un nombre común, la molécula se puede nombrar como un derivado del compuesto monosustituído, numerando a partir del grupo que se designa en el nombre común.



1-bromo-2-cloro-4-yodobenceno



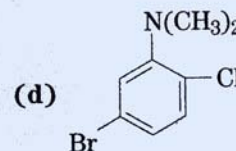
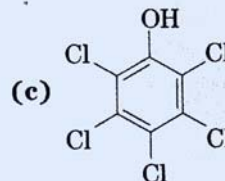
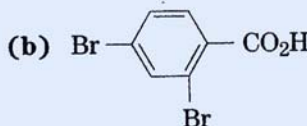
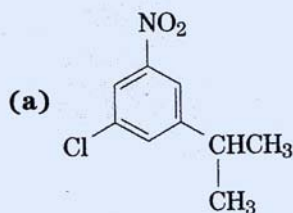
2,4,6-trinitrofenol



3-bromo-5-nitrotolueno

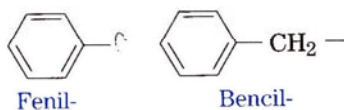
Problema 6.5

Dé nombre a los bencenos polisustituídos siguientes:

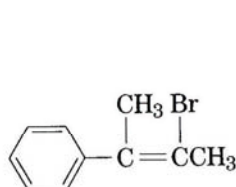


E. Compuestos aromáticos designados por prefijos

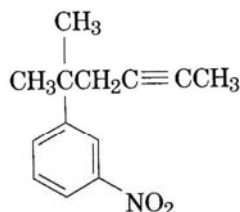
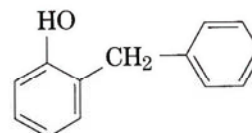
En ocasiones, los sustituyentes de un anillo aromático son demasiado complejos para designarlos de forma conveniente con un prefijo. En estos casos, el anillo aromático se nombra con un prefijo; *fenil-* y *bencil-* son de uso común.



En los ejemplos siguientes, la cadena de carbono más larga se usa como base del nombre, y la porción aromática se identifica como un sustituyente de la cadena.

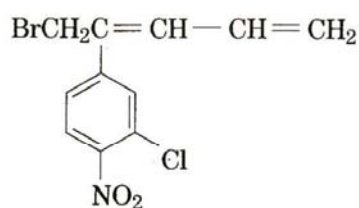


2-bromo-2-fenil-2-buteno

5-metil-5-*m*-nitrofenil-2-hexino*o*-bencilfenol

Ejemplo 6.3

Dé nombre al compuesto siguiente:

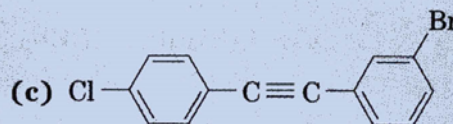
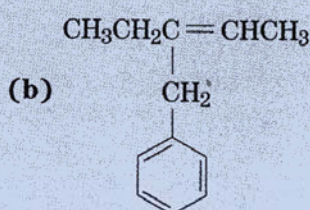
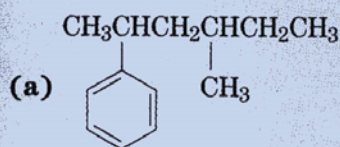
**Solución**

1. La cadena más larga tiene cinco carbonos: **penta**.
2. Hay dos dobles enlaces: **pentadieno**.
3. La cadena se numera para asignar a los dobles enlaces los números más bajos posibles: **1,3-pentadieno**.
4. Todos los demás sustituyentes se designan con prefijos. Hay un bromo en el carbono 5 y un grupo 3-cloro-4-nitrofenil en el carbono 4. El nombre completo es

5-bromo-4-(3-cloro-4-nitrofenil)-1,3-pentadieno

Problema 6.6

Dé nombre a los compuestos siguientes:

**CONEXIONES 6.2****Gasolina**

La gasolina, que se produce a partir de petróleo crudo, es principalmente una mezcla de moléculas de hidrocarburo, aromáticas y no aromáticas, compuestas por cinco a diez carbonos. Es importante que estos compuestos se vaporicen y mezclen con el oxígeno en el carburador, y luego sufran una combustión suave y controlada para que la energía resultante pueda empujar de forma constante y uniforme el pistón y hacer girar las ruedas.

La naturaleza de los hidrocarburos de la gasolina es importante; se deben vaporizar con facilidad, pero no deben ser tan volátiles que hiervan y se escapen del tanque de gasolina. Los componentes de mayor peso molecular (puntos de ebullición más altos) en el verano y los componentes de peso molecular más bajo (puntos de ebullición más bajos; más fácil vaporización) en el invierno mejoran el rendimiento de la gasolina.

La estructura de los hidrocarburos también influye en las cualidades de la combustión. ¿Por qué es tan im-

portante cómo arde un combustible? Un pistón que está al final de su ciclo de compresión en un cilindro de motor no responde bien a una explosión repentina de la gasolina. Las explosiones violentas, en especial las que son contrarias a la sincronización del motor, empujan el pistón a través del cilindro de manera incontrolable, produciendo detonaciones y golpeteo de chispa, daños al motor y transferencia ineficiente de energía. Una buena gasolina arde en forma controlada sin detonaciones. Los hidrocarburos de cadena ramificada, cíclicos, no saturados, y especialmente los aromáticos, arden con suavidad y tiene propiedades antidetonantes. Se usan índices de octano para describir el rendimiento de las gasolinas. Cuando se ideó por primera vez la escala, se asignó al iso-octano, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, un alcano ramificado notable por sus cualidades antidetonantes, un índice de octano de 100. Al heptano, un alcano de cadena lineal que es un combustible automovilístico deficiente, se le

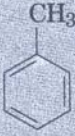
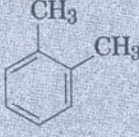
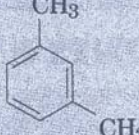



CONEXIONES 6.2 (CONT.)

asignó cero. A una gasolina que arde como una mezcla de 90% de isooctano y 10% de heptano se le asigna un índice de octano de 90, ya sea determinado por el índice de octano de investigación (RON: research octane number; condiciones de laboratorio) o el índice de octano de motor (MON: motor octane number; condiciones de camino); el número que se exhibe en una bomba de gasolina es por lo común el promedio de los dos. En la tabla 6.1 se muestran los índices de octano de algunos hidrocarburos. En 1935, el índice de octano de investigación para la gasolina normal era 72, y 78 para la gasolina de primera. Los índices de

carburos de cinco a diez carbonos se transforman en componentes de gasolina de más alto octano. En la isomerización, los alcanos no ramificados, como el octano (índice de octano = -19) se convierten en hidrocarburos de cadena ramificada como el isooctano (índice de octano = 100). En la aromatización, los alcanos saturados como el heptano (índice de octano = 0) se ciclan y deshidrogenan para formar compuestos aromáticos con el mismo número de carbonos, como el tolueno (índice de octano = 120).

La adición de pequeñas cantidades de plomo tetraetilo, $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ a la gasolina puede producir un incremento

TABLA 6.1 ♦ Índices de octano de investigación para moléculas de hidrocarburos

Hidrocarburo	Sin plomo RON	Hidrocarburo	Sin plomo RON
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	97		120
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	25		107
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-19		118
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	93		
	65		
	101		
	106		

octano alcanzaron un máximo en 1968 con la normal en 94 y la de primera en 100. Desde entonces a la fecha éstos han disminuido, conforme se ha vuelto más importante la conservación del combustible en los automóviles.

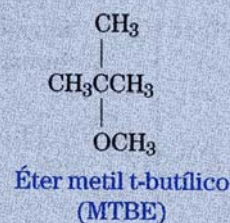
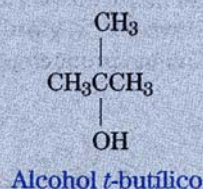
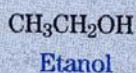
Se utilizan dos métodos de refinación generales para incrementar la cantidad de gasolina que se puede obtener del petróleo crudo. Las moléculas de hidrocarburos que son demasiado grandes para satisfacer los requisitos de la gasolina (más de 10 carbonos) se someten a una pirólisis (descomposición o "cracking") térmica o catalítica para convertirlas en moléculas del orden de C_5 a C_{10} . Las moléculas con menos de cinco carbonos se combinan para producir hidrocarburos con cinco a diez carbonos en un proceso llamado *alquilación*.

Existen también dos procesos generales de refinación para mejorar la calidad de la gasolina que se obtiene del petróleo. Ambos se pueden clasificar como reformación, puesto que, en cada uno de ellos, las moléculas de hidro-

carburos de cinco a diez carbonos se transforman en componentes de gasolina de más alto octano. El plomo tetraetilo modera de hecho la combustión de modo que el combustible arde en forma lenta y controlada en vez de explotar con violencia y causar detonaciones y golpeteo de chispa. Puesto que los compuestos de plomo suelen ser tóxicos, la cantidad de plomo en la gasolina se ha regulado en sentido descendente. Antes de 1975, las gasolinas con plomo comprendían el 98% del mercado. Esta estadística se ha invertido prácticamente, pues las gasolinas sin plomo dominan casi por completo el mercado actual.

Con el propósito de mantener altos índices de octano, las gasolinas sin plomo se suelen mezclar con cantidades crecientes de hidrocarburos aromáticos, en especial benceno, xileno y tolueno (BXT). Los compuestos oxigenados también son mejoradores eficaces del índice de octano; a continuación se muestran unos cuantos de los que se usan en la actualidad.

CONEXIONES 6.2 (CONT.)



El gasohol es una mezcla de 90% de gasolina sin plomo y 10% de etanol (alcohol de bebidas). El alcohol es al mismo tiempo un buen extensor del combustible y un reforzador de índice de octano y, puesto que se

puede destilar a partir de casi cualquier tipo de cultivo o desecho de cultivos, puede ser un producto secundario generador de utilidades para los agricultores y una fuente de energía renovable.

6.4 Sustitución electrofílica aromática

Hemos visto que los compuestos aromáticos son excepcionalmente estables y, en consecuencia, son relativamente resistentes al cambio químico. Esta estabilidad tiene que ver con las peculiares características electrónicas y de enlaces del benceno y los compuestos aromáticos descritas en la sección 6.2. Cuando estos compuestos participan en reacciones orgánicas, tienden a conservar su carácter aromático, es decir, la estructura electrónica del anillo bencénico. Las reacciones de adición trastornarían esta estructura electrónica; al enlazarse átomos o grupos al anillo, se destruirían enlaces π . Las reacciones de sustitución, en cambio, preservan la integridad del anillo bencénico y el patrón singularmente estable de enlaces π permanece intacto.

La sustitución electrofílica aromática es la reacción característica del benceno y sus derivados. A causa de sus nubes π ricas en electrones, el anillo bencénico atrae especies deficientes en electrones, es decir, electrófilos. En el curso de la reacción, el electrófilo reemplaza un hidrógeno del anillo; el patrón de enlaces π se conserva.

Estas reacciones se presentarán siguiendo el método que hemos establecido: (1) un resumen de reacciones, (2) los mecanismos de reacción y (3) un método para determinar la orientación de sustitución.

A. Sustitución electrofílica aromática: la reacción

Las reacciones de sustitución electrofílica aromática son básicamente muy sencillas —un hidrógeno unido a un anillo bencénico se reemplaza por otro grupo o átomo, como se ilustra en la figura 6.2—. Adviértase la facilidad con que se puede visualizar la reacción. El anillo permanece intacto; no cambia. Algo queda unido al anillo en lugar de un hidrógeno. Los grupos nuevos pueden ser cloro, bromo, grupos alquilo, grupos acilo, grupo nitro y el grupo ácido sulfónico.

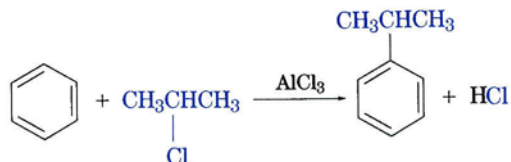
Ejemplo 6.4

Escriba ecuaciones para ilustrar las reacciones siguientes:

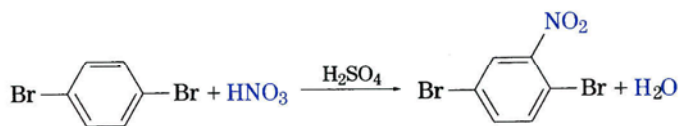
- benceno y 2-cloropropano con catalizador de tricloruro de aluminio
- p*-dibromobenceno con ácidos nítrico y sulfúrico concentrados

Solución

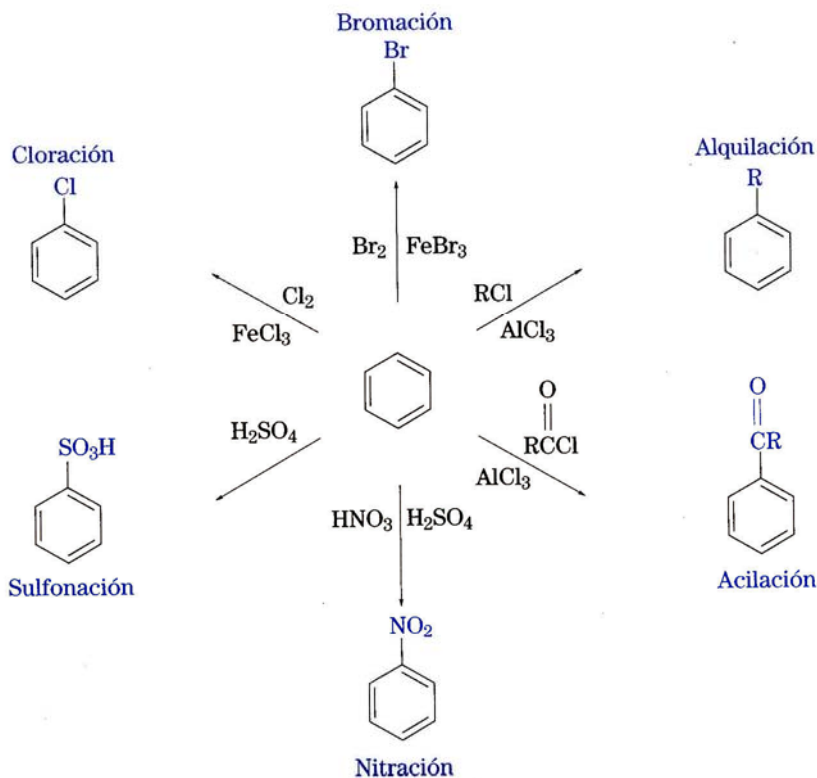
- (a) En las reacciones de alquilación y acilación, el carbono al que está unido el cloro reemplaza el hidrógeno del anillo benzénico. Todo lo que está unido a ese carbono lo acompaña, excepto el cloro, el cual se aparea con el hidrógeno reemplazado para formar HCl como producto colateral.



- (b) Estos ácidos concentrados producen el grupo nitro (NO₂) como electrófilo. Se obtiene el mismo producto, no importa cuál hidrógeno se sustituya.

**Problema 6.7**

Escriba ecuaciones para ilustrar la reacción del *p*-xileno (1,4-dimetilbenceno) con los reactivos siguientes. Todas las reacciones son de sustitución electrofílica aromática: (a) Cl₂, FeCl₃; (b) Br₂, FeBr₃; (c) CH₃CH₂Cl, AlCl₃; (d) CH₃COCl, AlCl₃; (e) HNO₃, H₂SO₄; (f) H₂SO₄.

**FIGURA 6.2**

Reacciones de sustitución electrofílica aromática.

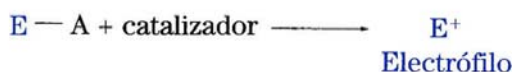
B. Sustitución electrofílica aromática: el mecanismo

Ésta es la ecuación general que ilustra la sustitución electrofílica aromática. Un hidrógeno del anillo bencénico se reemplaza por otro grupo, que se representa como E.

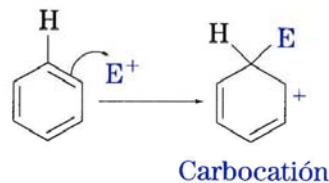


Al considerar el mecanismo de sustitución electrofílica aromática, es necesario recordar que el benceno es una entidad relativamente estable y resistente al cambio químico; posee una nube π rica en electrones arriba y abajo del anillo. Para que el benceno reaccione, se debe exponer a una especie lo suficientemente reactiva como para atraer electrones de esta nube π . Esta especie es el **electrófilo**, y se forma por la interacción entre el reactivo y el catalizador, como se ilustra en la tabla 6.2.

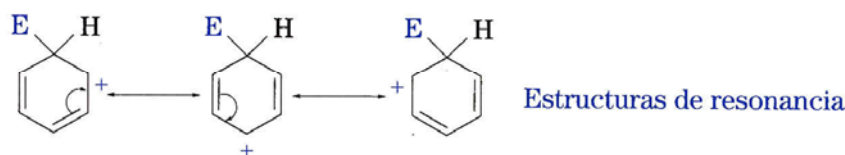
electrófilo
especie deficiente en electrones que acepta electrones de nucleófilos en una reacción química. Los electrófilos son ácidos de Lewis



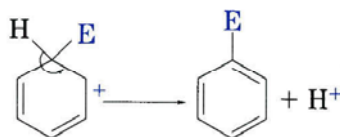
Una vez formado, el electrófilo con carga positiva es atraído rápidamente a la nube π de electrones; acepta dos electrones del sistema π y se enlaza a uno de los carbonos; el resultado es un intermediario carbocatiónico.



La aromaticidad del benceno ha sido perturbada momentáneamente. Sin embargo, el carbocación que se forma es alílico y estabilizado por resonancia (sección 5.4). Se pueden usar estructuras de resonancia para ilustrar esta influencia estabilizadora. El movimiento de pares de electrones de los dobles enlaces al carbocación genera las tres formas de resonancia.

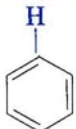
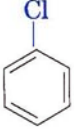
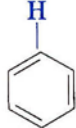
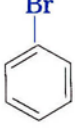
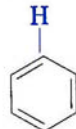
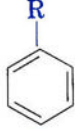

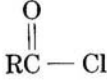

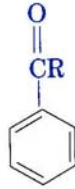
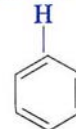
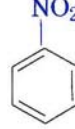
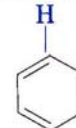



Aunque se trata de un carbocación relativamente estable, lo es en mucho menor grado que el anillo bencénico original. Cuando el ion hidrógeno sale y los dos electrones restantes reconstituyen el anillo continuo de electrones deslocalizados, se regenera la estructura aromática del benceno y la reacción de sustitución se completa.

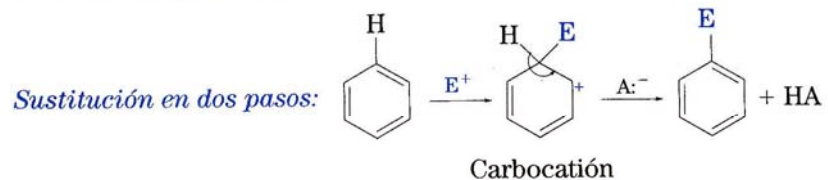
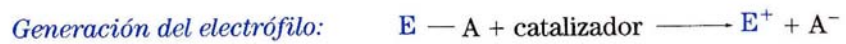


La tendencia a restaurar el anillo aromático estable es la razón principal de que ocurra sustitución en vez de adición; la adición destruiría el anillo.

TABLA 6.2 ♦ Reacciones de sustitución electrofílica aromática

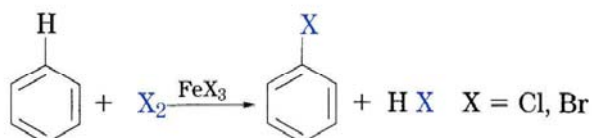
Hidrocarburo aromático	Reactivo	Catalizador	Electrófilo	Producto	Producto secundario
Halogenación					
	Cl ₂	Fe o FeCl ₃	Cl ⁺		HCl
	Br ₂	Fe o FeBr ₃	Br ⁺		HBr
Alquilación o acilación de Friedel-Crafts					
	R — Cl	AlCl ₃	R ⁺		HCl
		AlCl ₃			HCl
Nitración					
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NO ₂ ⁺		H ₂ O
Sulfonación					
	H ₂ SO ₄	...	⁺ SO ₃ H		H ₂ O

El mecanismo de sustitución electrofílica aromática se puede resumir como sigue:

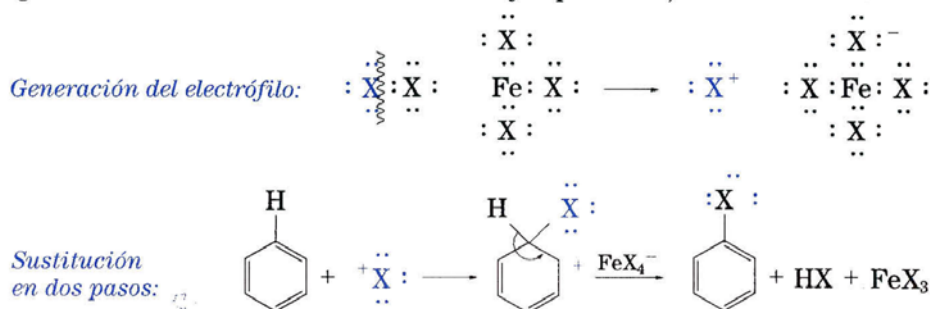


En las secciones siguientes, este mecanismo general se aplica a las reacciones específicas que estamos analizando.

1. *Halogenación.* La ecuación general de reacción siguiente ilustra la cloración o bromación del benceno y sus derivados. El flúor es demasiado reactivo y el yodo demasiado poco reactivo para participar en sustitución electrofílica aromática.



El electrófilo, un ion halógeno positivo, se forma a partir de la reacción del halogenuro de hierro (III) y el halógeno. Puesto que el átomo de hierro no tiene un octeto de electrones, el halogenuro de hierro (III) es un ácido de Lewis; extrae un ion halogenuro de la molécula de halógeno para completar la capa externa del hierro y deja un electrófilo de halógeno positivo. El electrófilo es fuertemente atraído al anillo bencénico rico en electrones, y se enlaza usando un par de electrones de la nube π para formar el intermediario carbocatiónico antes descrito. La pérdida de un ion hidrógeno vuelve a formar el anillo bencénico y el producto, un halobenceno.



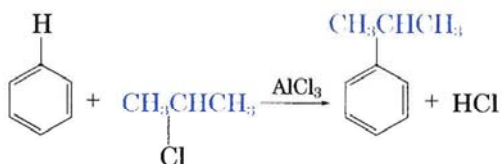
El FeX_3 es un auténtico catalizador; participa en la reacción para generar el electrófilo y FeX_4^- , pero se regenera cuando el FeX_4^- reacciona con el ion hidrógeno que sale.



Problema 6.8

Escriba el mecanismo de bromación del benceno con $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$, mostrando la generación del electrófilo y la sustitución en dos pasos.

2. *Alquilación y acilación: la reacción de Friedel-Crafts.* Se suele hacer referencia a la alquilación y acilación de compuestos orgánicos como reacción de Friedel-Crafts, en honor a Charles Friedel (francés) y James Craft (estadounidense), quienes descubrieron la reacción en 1877. Como ejemplo, examinemos la reacción del benceno con el 2-cloropropano.

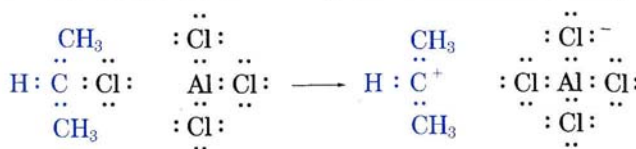


Al igual que el FeCl_3 , el tricloruro de aluminio es un ácido de Lewis. Para completar su octeto, el aluminio extrae un ion cloruro del 2-cloropropano. El carbocatión resul-

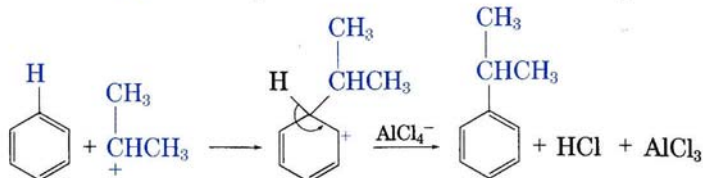
tante se enlaza al anillo bencénico. La pérdida del ion hidrógeno forma de nuevo el anillo bencénico y genera el producto final. El catalizador se regenera conforme el ion hidrógeno reacciona con uno de los cloruros del AlCl_4^- para formar HCl y AlCl_3 .

Alquilación:

Generación del electrófilo:



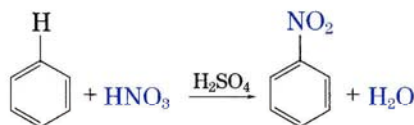
Sustitución en dos pasos:



Problema 6.9

Escriba el mecanismo de la reacción de benceno con (a) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ y (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mostrando la generación del electrófilo y la sustitución en dos pasos.

3. Nitración.

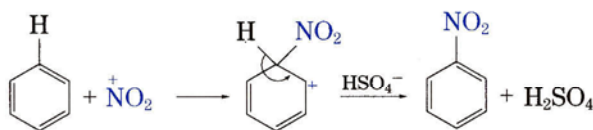


La nitración sigue el mismo patrón que hemos observado. Primero, se genera el electrófilo, un ion nitronio, a partir de la reacción de ácido nítrico con ácido sulfúrico. El ion nitronio positivo ataca el anillo bencénico, y la sustitución en dos pasos tiene lugar como en los casos anteriores.

Generación del electrófilo:



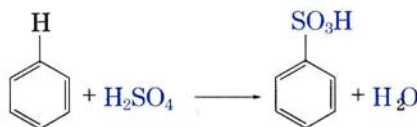
Sustitución en dos pasos:



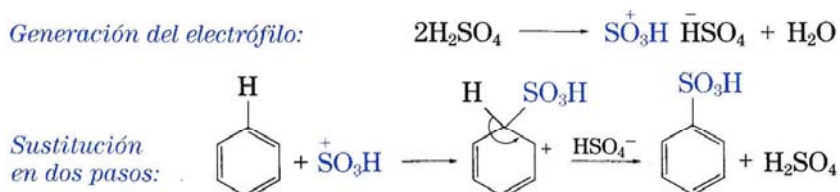
Problema 6.10

Escriba el mecanismo de la reacción de 1,4-dimetilbenceno con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ mostrando la generación del electrófilo y la sustitución en dos pasos.

4. *Sulfonación.* La reacción de benceno con ácido sulfúrico concentrado produce ácido bencensulfónico.



El mecanismo implica la generación del electrófilo seguida de sustitución en dos pasos, como hemos visto antes.

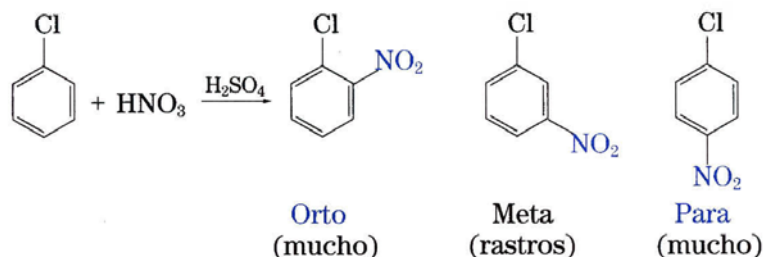


Problema 6.11

Escriba el mecanismo de sustitución electrofílica aromática de 1,4-dimetilbenceno con H_2SO_4 , mostrando la generación del electrófilo y la sustitución en dos pasos.

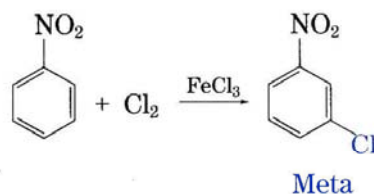
C. Orientación de la sustitución

1. *Efectos orientadores.* Puesto que el benceno es una molécula simétrica, la sustitución electrofílica da un solo producto de sustitución, no importa cuál de los seis hidrógenos se reemplace. Sin embargo, casi ninguno de los derivados de benceno es simétrico, y ordinariamente es posible tener más de un isómero de sustitución. Por ejemplo, la nitración de clorobenceno puede dar tres isómeros de posición de cloronitrobenceno.



Se forman los isómeros orto y para con exclusión casi completa del producto meta.

¿Qué es lo que determina la orientación de la sustitución, y cómo se hace para predecir los productos predominantes? *El átomo o grupo que ya está presente en el anillo bencénico dirige la orientación de sustitución del electrófilo que llega.* Por ejemplo, en la nitración de clorobenceno, el cloro dirige al grupo nitro principalmente a las posiciones orto y para. En cambio, en la cloración de nitrobenceno el grupo nitro dirige el cloro que se acerca en forma casi exclusiva a la posición meta.

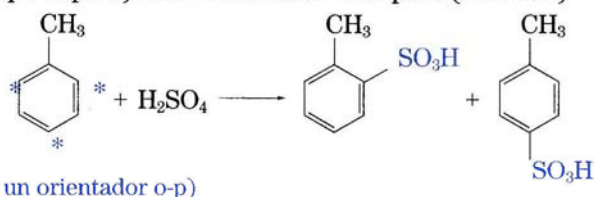


Los grupos presentes en el anillo bencénico dirigen los electrófilos que se acercan ya sea a las posiciones orto y para o a la posición meta. La tabla 6.3 presenta una lista de orientadores orto-para y orientadores meta.

TABLA 6.3 ♦ Orientación de la sustitución

Orientadores orto-para		Orientadores meta	
— OH	Hidroxi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$	Ácido carboxílico
— OR	Alcoxi-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$	Aldehído
— NH ₂	Amino-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR} \end{array}$	Cetona
— NHR	Alquilamino-	— C ≡ N	Ciano-
— NR ₂		— NO ₂	Nitro-
— X	Halógenos	— SO ₃ H	Ácido sulfónico
— R	Alquil-		

Para predecir la orientación de la sustitución, se debe analizar el efecto de los grupos que ya están unidos al anillo bencénico. En la sulfonación de tolueno, el grupo metilo (un grupo alquilo) es un orientador orto-para (tabla 6.3).



Un grupo ácido carboxílico es un orientador meta, como lo ilustra la bromación del ácido benzoico.



Si ya están presentes dos o más grupos en el anillo bencénico, los efectos orientadores de cada grupo se deben analizar en forma individual y la predicción del producto debe tener como base el análisis completo.

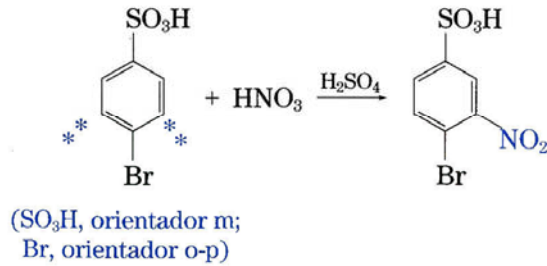
Ejemplo 6.5

Prediga el producto de nitración del ácido *p*-bromobencensulfónico.

Solución

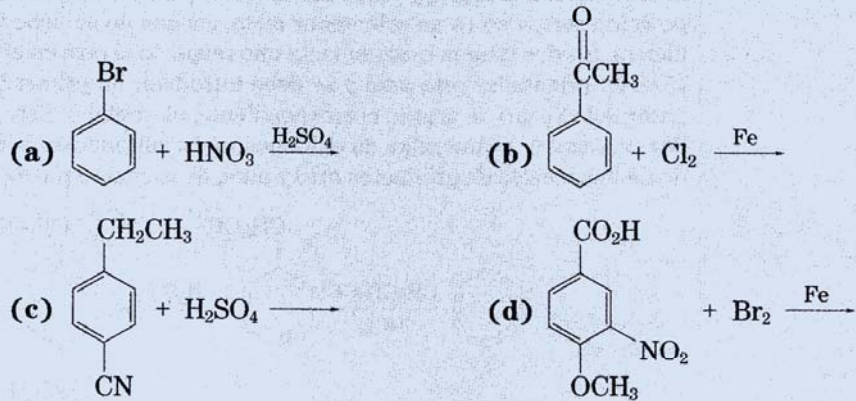
La nitración se consigue tratando un compuesto aromático con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. Un grupo nitro reemplaza un hidrógeno del anillo. El grupo ácido sulfónico es un orientador meta. El bromo es un orientador orto-para. La posición para respecto al bromo ya está ocupada por el grupo ácido sulfónico. La orientación es hacia

las posiciones orto a uno u otro lado del bromo. Los dos grupos unidos orientan a las mismas dos posiciones, lo que permite predecir un solo producto.

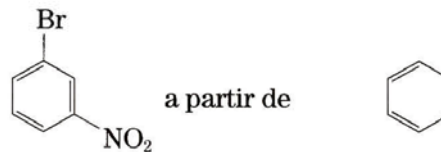


Problema 6.12

Complete las reacciones siguientes y prediga los principales productos de sustitución:



2. *Síntesis.* Al sintetizar un compuesto aromático, no sólo es necesario conocer los reactivos que se requieren para introducir un grupo en particular, sino que además es preciso determinar el orden en el que se deben agregar los reactivos. Por ejemplo, considérese la síntesis de *m*-bromonitrobenzenceno a partir de benceno.



Si el bromo se pusiera en el anillo primero, dirigiría la nitración a las posiciones orto y para porque los halógenos son orientadores o-p. Se obtendría muy poco del producto deseado.



Ésta sería una síntesis aceptable de *o*- o *p*-bromonitrobenceno. Por otro lado, si el grupo nitro se pone en el anillo primero, como es un orientador meta, la bromación da entonces de manera exclusiva el *m*-bromonitrobenceno, que es el producto deseado.

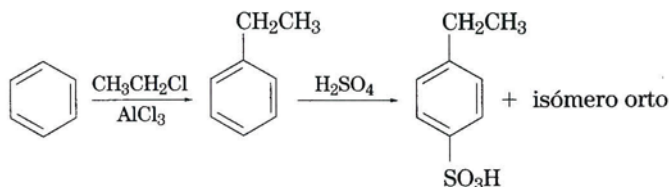


Ejemplo 6.6

Idee una síntesis del ácido *p*-etilbencensulfónico.

Solución

Dibuje primero el compuesto. Cubra el grupo etilo con el dedo para darse idea de cuál sería la situación si el grupo ácido sulfónico se pusiera en el anillo en primer término. El grupo ácido sulfónico es un orientador meta, así que no se debe introducir primero. Si así se hiciera, los dos grupos estarían meta uno respecto al otro en el producto final. El grupo etilo es un orientador orto-para y se debe introducir en primer lugar. Para hacerlo, se debe partir del cloruro de alquilo correspondiente, cloroetano. Esto, más benceno y un catalizador de cloruro de aluminio, da etilbenceno. La sulfonación con ácido sulfúrico concentrado da una mezcla de productos orto y para, de la cual se puede separar el producto para.



Problema 6.13

Usando ecuaciones de reacción, muestre cómo se podrían sintetizar los compuestos siguientes a partir de benceno: (a) ácido *m*-clorobencensulfónico y (b) *p*-nitrotolueno.

3. *Teoría de los efectos orientadores.* Un grupo que está en un anillo bencénico dirige los electrófilos que se acercan a las posiciones orto y para simultáneamente, o a las posiciones meta. El electrófilo se enlaza de tal manera que se forma el carbocatión más estable. La figura 6.3 ilustra el primer paso del mecanismo de sustitución electrofílica aromática —la formación de un carbocatión—. El derivado bencénico está monosustituido, así que hay tres posiciones distintas donde se puede unir el electrófilo y tres carbocationes posibles. Con el movimiento de pares de electrones como se muestra en la figura 6.3, se pueden dibujar tres formas de resonancia de cada carbocatión. Gracias a la resonancia, la carga se dispersa y el carbocatión se estabiliza.

Para el ataque orto y para, obsérvese que una de las formas de resonancia (figura 6.3) permite colocar la carga positiva en el carbono que tiene el grupo G (el que ya está unido al anillo). La incidencia de esta clase de estructura de contribución significa que G puede tener un efecto significativo en la estabilidad del carbocatión. No ocurre así en el caso del ataque meta. Ya sea que G estabilice o desestabilice carbocationes, su efecto será mayor si el electrófilo ataca orto o para.

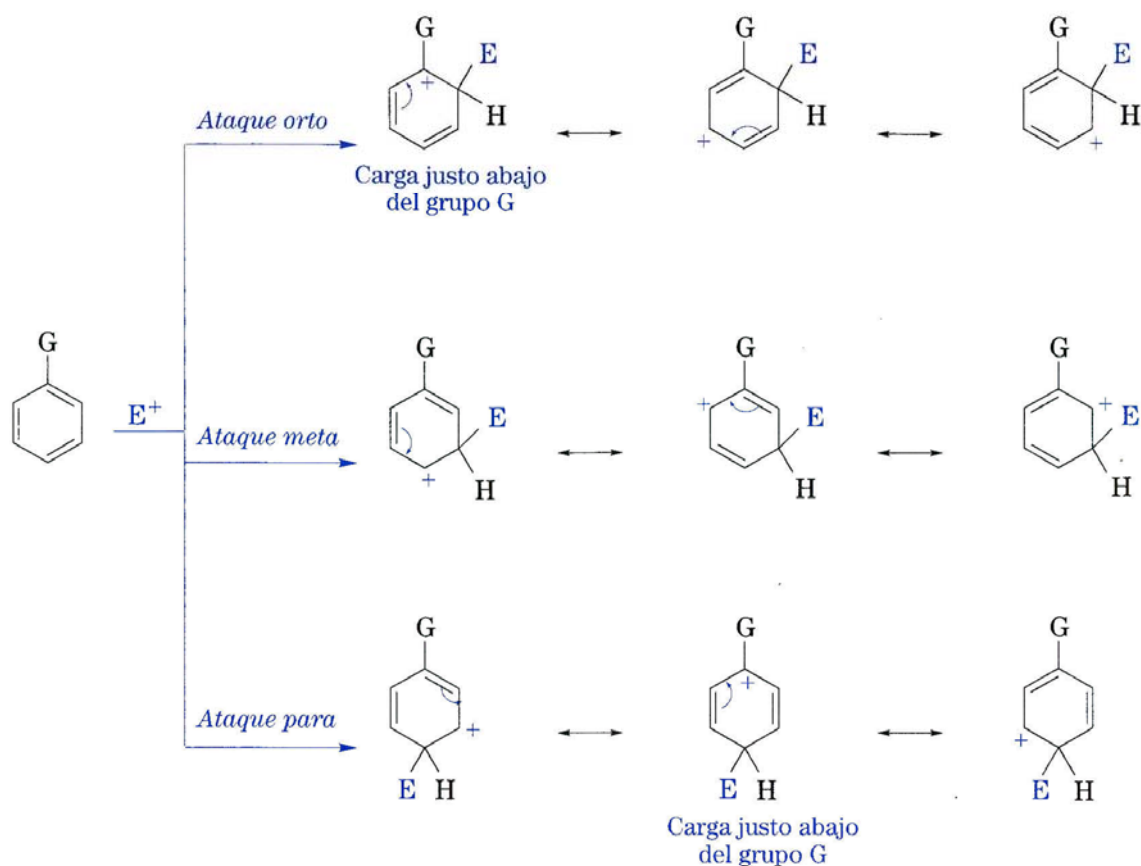


FIGURA 6.3

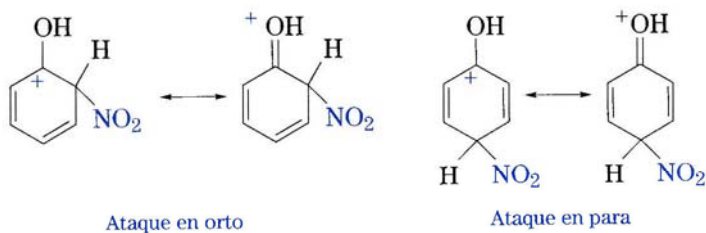
Éstas son las formas de resonancia que resultan del ataque por parte de un electrófilo en las posiciones orto, meta o para de un benceno sustituido. Para dibujar cada forma de resonancia, piense en cada carbocatión como en un sistema de tres carbonos. Mueva los dos electrones del doble enlace hacia el carbono que es positivo.



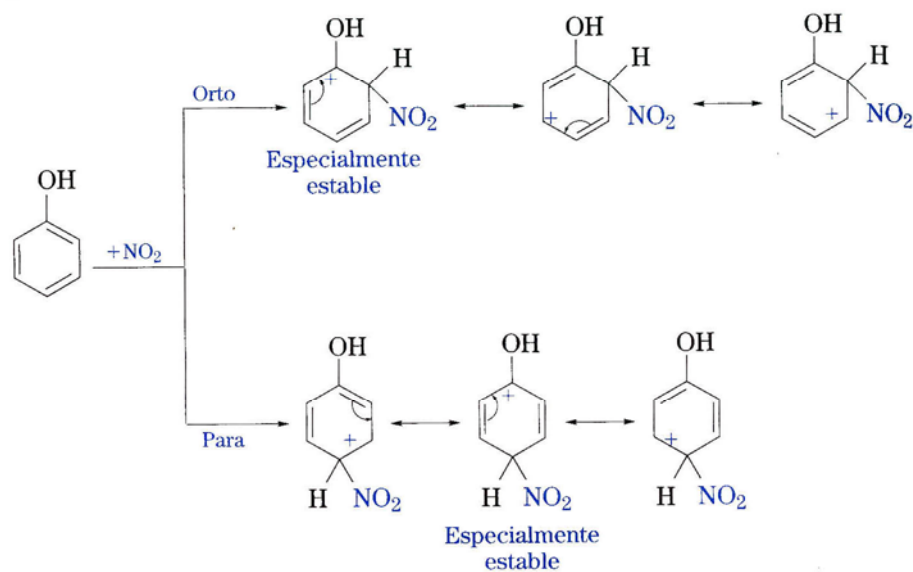
El carbono positivo se neutraliza y el carbono que pierde el doble enlace se vuelve positivo.

Los grupos que aparecen en la tabla 6.3 señalados como orientadores orto-para son grupos donadores de electrones y son capaces de estabilizar carbocationes. Por consiguiente, si uno de estos grupos estabilizadores de carbocationes ya está presente en el anillo, orientará orto y para el electrófilo que se aproxima para su estabilización más eficaz. Los grupos señalados como orientadores meta en la tabla 6.3 son grupos que retiran electrones y desestabilizan los carbocationes. Así pues, si uno de éstos está presente, el electrófilo que llega se enlaza en una posición meta, donde el grupo G tiene el efecto menor.

Apliquemos este análisis general a dos ejemplos específicos. La nitración de fenol ocurre casi por completo en las posiciones orto y para. El grupo $-\text{OH}$ es un fuerte orientador orto-para porque puede estabilizar el carbocatión que se forma por ataque orto-para de una forma extraordinariamente eficaz. El oxígeno puede compartir en efecto su par solitario de electrones por resonancia con el carbono del carbocatión si el OH está unido directamente a ese carbono.

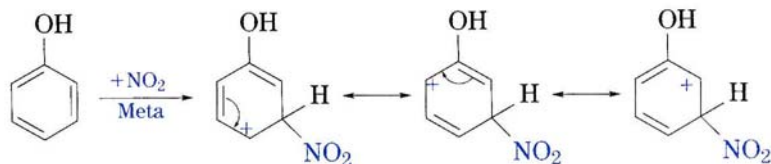


Si se dibujan formas de resonancia del carbocatión que se forma por el ataque del ion nitronio sobre el fenol, se puede demostrar que el ataque orto o para da por resultado un carbocatión en el que la carga positiva se puede colocar directamente en el carbono que tiene el grupo OH. Como consecuencia, estos carbocationes son especialmente estables y se favorecen las sustituciones orto y para.



La carga positiva está en el carbono que tiene el grupo $-\text{OH}$; la sustitución en meta no se favorece

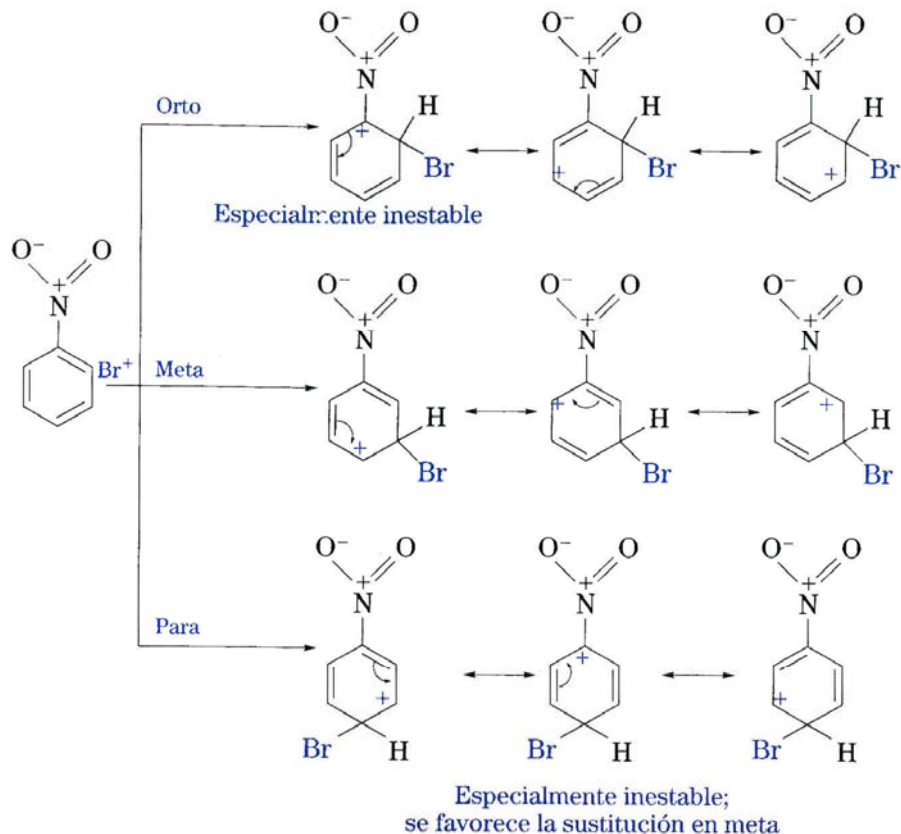
El ataque del ion nitronio en la posición meta da por resultado un carbocatión estabilizado por resonancia, pero donde la carga positiva no puede interactuar directamente con el grupo hidroxilo donador de electrones. Este ion no es tan estable como los que se forman por ataque orto o para y, por tanto, no se favorece la sustitución meta.



La carga positiva está en el carbono que tiene el grupo $-\text{OH}$; la sustitución en meta no se favorece

Examinemos ahora la bromación de nitrobeneno. El grupo nitro es un grupo atractor de electrones especialmente fuerte y desestabiliza considerablemente los carbocationes. De hecho, la fórmula de electrón-punto para un grupo nitro muestra una carga positiva formal completa en el nitrógeno. Los carbocationes que se forman por ataque orto o para tienen formas de resonancia en las cuales la carga positiva del

carbocación reside directamente en el carbono que tiene el grupo nitro. Éste no es el caso en el ataque meta. Aunque los tres carbocationes son inestables en comparación con los que se forman en un anillo bencénico con un grupo donador de electrones, los que se forman por ataque orto-para son especialmente inestables, puesto que el grupo nitro puede ejercer su máximo efecto desestabilizador en estos casos.

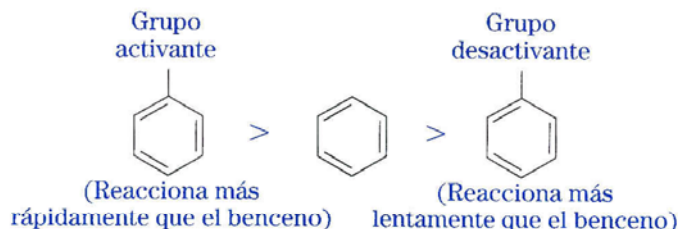


D. Grupos activantes y desactivantes

Un sustituyente que ya está presente en un anillo bencénico no sólo dirige la orientación de sustitución de un grupo entrante (electrófilo), sino que además influye en la velocidad de reacción. Los grupos que aumentan la velocidad de sustitución electrofílica aromática se llaman **grupos activantes**, en tanto que los que disminuyen la velocidad se conocen como **grupos desactivantes**.

grupo activante
grupo que aumenta la reactividad de un compuesto aromático hacia la sustitución electrofílica

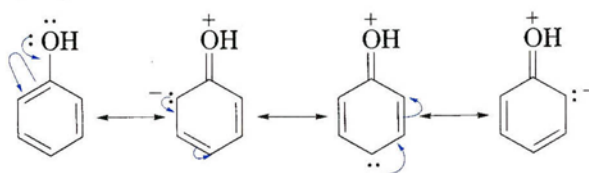
grupo desactivante
grupo que disminuye la reactividad de un compuesto aromático hacia la sustitución electrofílica



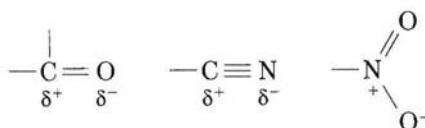
La velocidad de sustitución electrofílica depende de la disponibilidad, para el electrófilo que ataca, de la nube π de electrones arriba y abajo del anillo bencénico. Cuanto más rica en electrones (más negativa) es la nube, más rápidamente ataca el electrófilo. Los grupos donadores de electrones aumentan la densidad

electrónica del anillo y son grupos activantes. Los grupos atractores de electrones, por otra parte, disminuyen la densidad electrónica de la nube π , con lo que se reduce su disponibilidad ante el electrófilo que ataca. Por tanto, los grupos donadores de electrones son activantes y los grupos atractores de electrones son desactivantes hacia la sustitución electrofílica aromática.

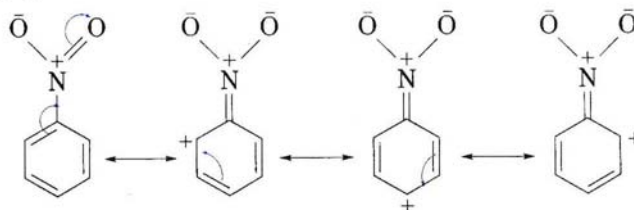
Todos los orientadores orto-para (tabla 6.3), con excepción de los halógenos, son grupos activantes. Excepto los grupos alquilo, todos tienen un par solitario de electrones que se dona al anillo por resonancia. Esto hace al anillo más negativo y, en consecuencia, más atractivo para los electrófilos positivos. El grupo hidroxilo del fenol es un buen ejemplo de grupo activante.



Todos los orientadores meta (tabla 6.3) y los halógenos son grupos desactivantes; retiran electrones del anillo bencénico, con lo cual lo hacen menos atractivo ante un electrófilo que se aproxima. A causa de la polaridad de los enlaces, muchos de estos grupos tienen una carga positiva completa o parcial en el átomo unido al anillo bencénico.



Por su mayor electronegatividad, o por resonancia (como en el caso de los grupos nitro), estos grupos retiran densidad electrónica del anillo bencénico.



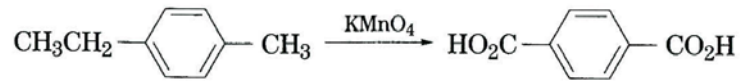
Los halógenos muestran un efecto dual. A causa de su fuerte electronegatividad, retiran electrones del anillo bencénico, con lo cual lo desactivan. Sin embargo, una vez que un electrófilo se ha enlazado y ha formado un carbocatión, el halógeno dona un par de electrones por resonancia y estabiliza la carga positiva. Aunque los halógenos son desactivantes, son orientadores orto-para.

Problema 6.14

Es posible experimentar visualmente las diferencias de reactividad tratando un compuesto aromático con bromo y observando la rapidez con que se decolora. Clasifique los compuestos siguientes en orden de reactividad hacia el bromo: **(a)** benceno, clorobenceno, metoxibenceno; **(b)** fenol, nitrobenzono, *p*-nitrofenol; **(c)** tolueno, *p*-metilánilina, *m*-clorotolueno.

6.5 Oxidación de alquilbencenos

Cuando los alquilbencenos se tratan con un agente oxidante, como permanganato de potasio, los grupos alquilo del anillo bencénico se oxidan a ácidos carboxílicos. Todos los grupos alquilo primarios y secundarios se oxidan, independientemente de su tamaño o número (si hay suficiente reactivo).



Obsérvese que en esta reacción los grupos alquilo, que son orientadores orto-para, se transforman en grupos ácido, que son orientadores meta. Esto se debe tomar en cuenta en los problemas de síntesis. Por ejemplo, la serie siguiente sirve para producir ácido *m*-nitrobenzoico a partir de tolueno.



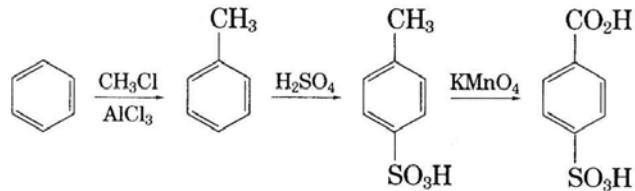
Para producir ácido *o*- y *p*-nitrobenzoico, se tendría que invertir la serie de reactivos que se agregan: HNO₃/H₂SO₄ primero, seguido de KMnO₄.

Ejemplo 6.7

Idee una síntesis de un benceno disustituido que tenga un grupo ácido carboxílico y un grupo ácido sulfónico para en relación uno con otro. Parta de benceno.

Solución

Tratamos benceno con clorometano y tricloruro de aluminio para introducir un grupo metilo. Este grupo metilo se convertirá finalmente en el ácido carboxílico. El grupo metilo es un orientador o-p, y un ácido carboxílico es un orientador m. Por tanto, debemos introducir el grupo ácido sulfónico antes de oxidar el metilo. Se formarán los ácidos tanto *o*- como *p*-metilbencensulfónico, pero el isómero para se puede separar. La oxidación con permanganato de potasio genera el producto final.



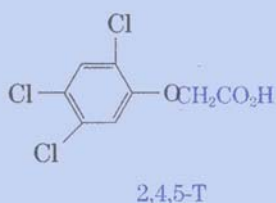
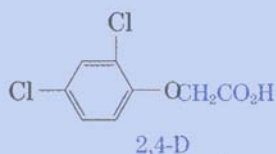
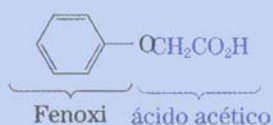
Problema 6.15

Escriba una ecuación de reacción que ilustre la oxidación de propilbenceno con permanganato de potasio.

CONEXIONES 6.3

Herbicidas

Muchos herbicidas son compuestos aromáticos y se pueden preparar usando reacciones de sustitución electrofílica aromática como las que se han descrito en este capítulo. Entre ellos están los herbicidas de ácido fenoxiacético que se introdujeron en 1944. El primero de esta clase, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) continúa como uno de los herbicidas más útiles jamás desarrollados. Éste, y el 2,4,5-T (ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético) se han usado ampliamente como defoliantes y herbicidas en aplicaciones agrícolas y de otros tipos. Estos compuestos imitan las hormonas de crecimiento y afectan la división celular y el metabolismo de fosfatos y ácidos nucleicos.

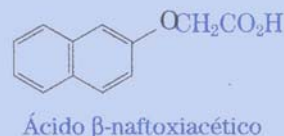
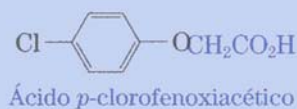


La controversia en relación con los efectos del 2,4,5-T en seres humanos y otros mamíferos llevó a la Environmental Protection Agency de Estados Unidos a restringir casi todos sus usos en 1979. Lo más destacado en la controversia fue el uso de 10 millones de galones (38 millones de litros) de Agente Naranja, una mezcla 50/50 de ésteres butílicos de 2,4-D y 2,4,5-T, como defoliante en zonas de guerra en Vietnam entre 1965 y 1970. La for-

mación de cantidades muy pequeñas de una sustancia conocida como dioxina durante la producción de 2,4,5-T y sus presuntos efectos perjudiciales sobre los seres humanos constituyeron la base de una reclamación, por parte de veteranos de la guerra de Vietnam, de una compensación por diversas dolencias físicas consecuentes a la exposición al rocío defoliante.



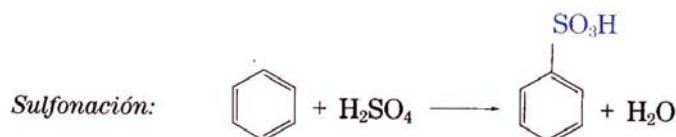
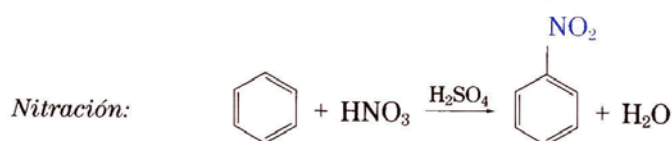
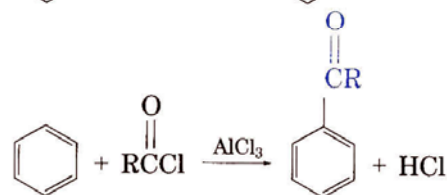
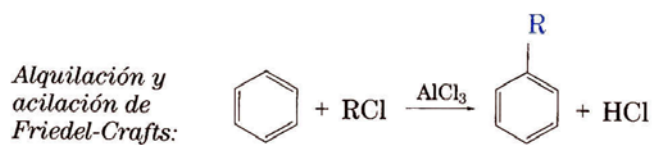
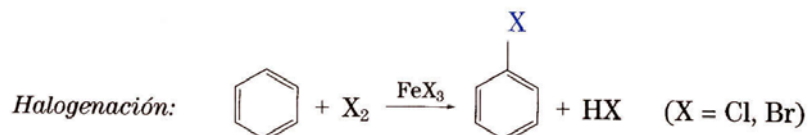
El 2,4-D y otros compuestos relacionados están disponibles para los jardineros domésticos en una variedad de formas de ésteres y sales como destructor de hierbas de hoja ancha. A causa de su amplia área superficial, las hierbas de hoja ancha absorben con rapidez una dosis letal, en tanto que los pastos de hoja angosta no son afectados. Compuestos similares al 2,4-D, como el ácido *p*-clorofenoxiacético y el ácido β -naftoxiacético, son los ingredientes de preparaciones que se usan para ayudar a que las flores del tomate fructifiquen y prevenir la caída prematura del fruto. De hecho, incluso el 2,4-D, en concentraciones más bajas que en los herbicidas, se usa en el cultivo de cítricos para prevenir la caída del fruto antes de la cosecha, para evitar daños a frutos y hojas después de la aspersión de aceites plaguicidas, para retardar la maduración de los frutos y para aumentar el tamaño del fruto.



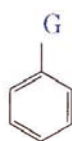
RESUMEN DE REACCIONES

A. Sustitución electrofílica aromática

Sección 6.4.A-C; figura 6.2; tablas 6.2-6.3; ejemplos 6.4-6.5; problemas 6.7, 6.12, 6.27-6.28, 6.30.



Orientación de sustitución:

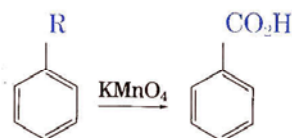


orientador orto-para
G = OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, X, R

orientador meta
G = CO₂H, CHO, CR, CN, NO₂, SO₃H

B. Oxidación de alquilbencenos

Sección 6.5; ejemplo 6.7; problemas 6.15, 6.31



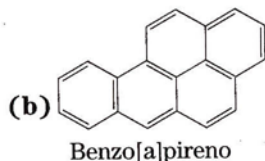
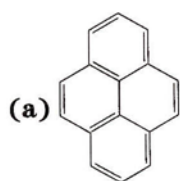
COMPROBACIÓN DE HABILIDADES

Habilidades	Referencias/Problemas	Habilidades	Referencias/Problemas
1. describir las propiedades estructurales y químicas excepcionales del benceno y otros hidrocarburos aromáticos, y dibujar fórmulas estructurales y la imagen de enlaces π	Secciones 6.1-6.2; ejemplo 6.1; problemas 6.1, 6.16-6.17.	5. escribir el mecanismo de sustitución electrofílica aromática en general y luego específicamente para halogenación, alquilación y acilación, nitración y sulfonación	Sección 6.4.B; tabla 6.1; problemas 6.8-6.11, 6.29.
2. dar nombre a compuestos aromáticos	Sección 6.3; ejemplos 6.2-6.3; problemas 6.3-6.6, 6.18-6.23.	6. escribir ecuaciones de reacción que ilustren la oxidación de alquilbencenos	Sección 6.5; ejemplo 6.7; problemas 6.15, 6.31.
3. dibujar compuestos aromáticos	Sección 6.3; problemas 6.2, 6.24-6.26.	7. sintetizar bencenos sustituidos, usando las reacciones de este capítulo	Secciones 6.4.C.2; 6.5; ejemplos 6.6-6.7; problemas 6.13-6.14, 6.28, 6.32-6.35.
4. escribir los productos de reacciones de sustitución electrofílica aromática (halogenación, alquilación y acilación, nitración y sulfonación), mostrando orientación de sustitución	Sección 6.4.A-C; figura 6.2; tablas 6.2-6.3; ejemplos 6.4-6.5; problemas 6.7, 6.12, 6.27-6.28, 6.30.	8. exponer los conceptos y términos presentados en este capítulo	Use las definiciones de los márgenes y los títulos de sección como guías de estudio, y repase los ejemplos y problemas apropiados.

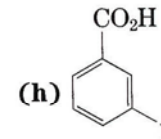
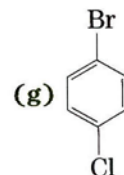
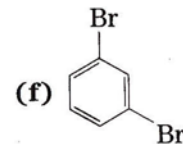
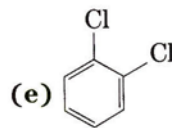
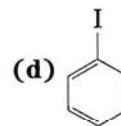
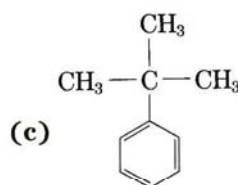
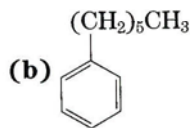
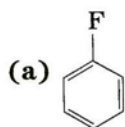
PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO

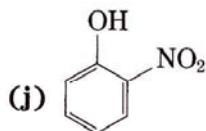
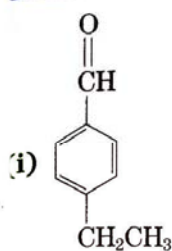
6.16 Imágenes de enlaces: Dibuje una imagen de enlaces donde se muestren todos los enlaces π del fenantreno (estructura en la sección 6.3.A).

6.17 Fórmulas moleculares: Escriba fórmulas moleculares (como C_6H_6 para el benceno) para los compuestos aromáticos polinucleares siguientes:

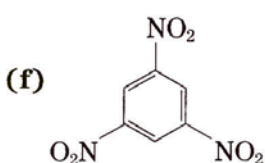
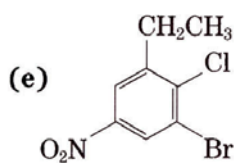
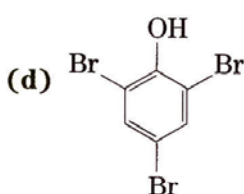
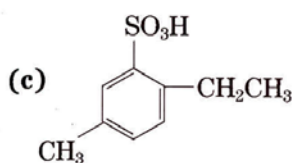
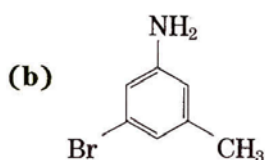
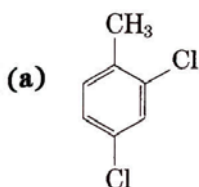


6.18 Nomenclatura de bencenos disustituídos: Dé nombre a los compuestos siguientes:

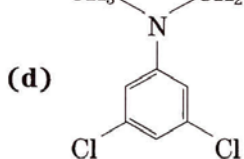
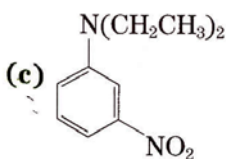
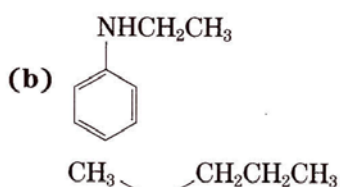
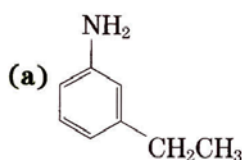


PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)


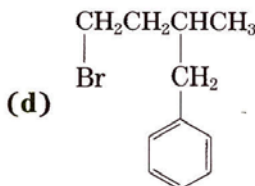
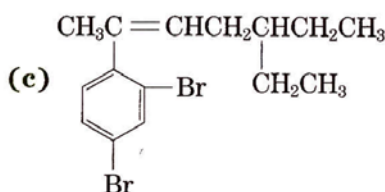
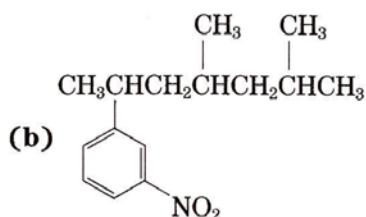
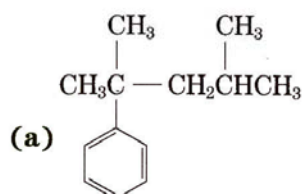
6.19 Nomenclatura de bencenos polisustituídos: Dé nombre a los compuestos siguientes:



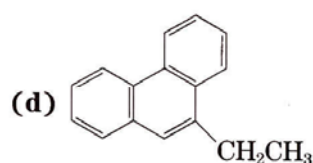
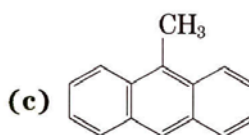
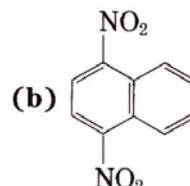
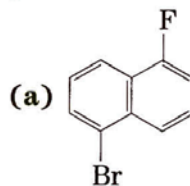
6.20 Nomenclatura de anilinas sustituidas: Dé nombre a los compuestos siguientes:



6.21 Nomenclatura usando benceno como prefijo: Dé nombre a los compuestos siguientes:



6.22 Nomenclatura de compuestos aromáticos polinucleares: Dé nombre a los compuestos siguientes:



PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

6.23 Nomenclatura: Dibuje los compuestos siguientes:

- (a) *p*-diclorobenceno (bolas contra la polilla)
- (b) *m*-xileno (componente de gasolina de alto octano)
- (c) 1,3,5-trinitrobenceno (un explosivo, TNB)
- (d) *o*-fenilfenol (un desinfectante en desodorantes domésticos)
- (e) 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol (antioxidante que se usa en la gasolina)
- (f) benzaldehído (aceite de almendras amargas)
- (g) 2-metilnaftaleno (presente en el alquitrán de hulla)
- (h) pentaclorofenol (insecticida contra hormigas y termitas)
- (i) 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico, un producto químico explosivo que ya no se encuentra en los almacenes de química de preparatorias y universidades)

6.24 Isómeros de posición: Dibuje los isómeros de posición de los compuestos siguientes:

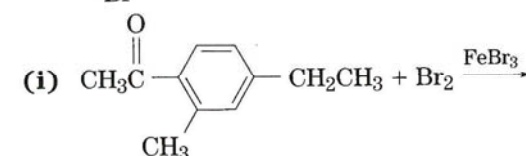
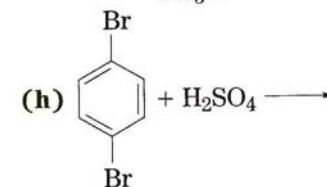
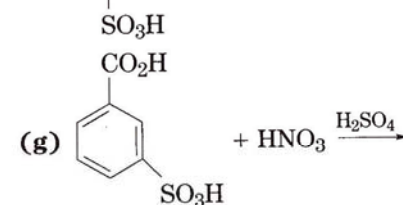
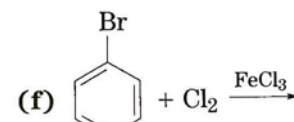
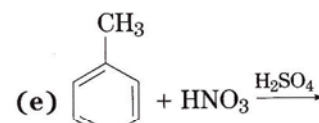
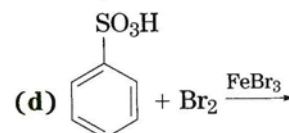
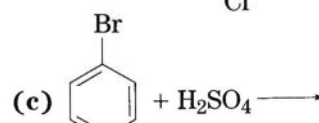
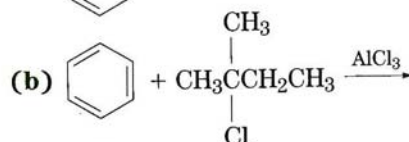
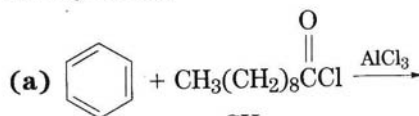
- (a) tribromobencenos
- (b) clorodibromobencenos
- (c) bromoclorofluorobencenos
- (d) dibromonaftalenos
- (e) dinitroantracenos
- (f) dinitrofenantrenos

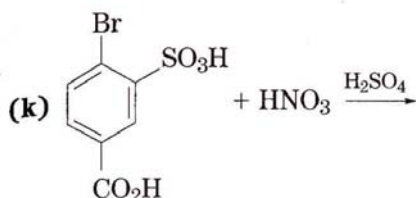
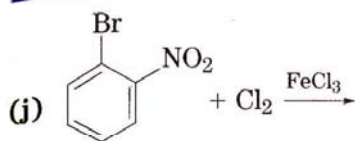
6.25 Isómeros de posición: Existen tres dibromobencenos. Sus puntos de fusión son 87°C, 6°C y -7°C. La nitración del isómero con p.f. = 87°C da por resultado un solo dibromobenceno mononitrado. El isómero con p.f. = +6°C da dos isómeros mononitrados, y el de p.f. = -7°C da tres. Escriba la estructura de cada isómero.

6.26 Isómeros de posición: Escriba la estructura de compuestos bencénicos polisustituídos con las propiedades siguientes:

- (a) fórmula C_9H_{12} y da un solo isómero de monocloración
- (b) fórmula $C_{10}H_{14}$ y da dos isómeros de monocloración

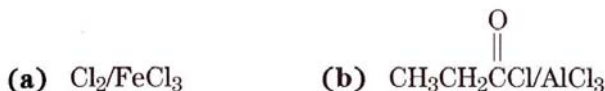
6.27 Reacciones de sustitución electrofílica aromática de compuestos aromáticos: Prediga el producto o productos principales de las reacciones siguientes:



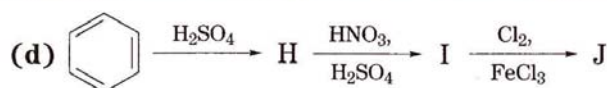
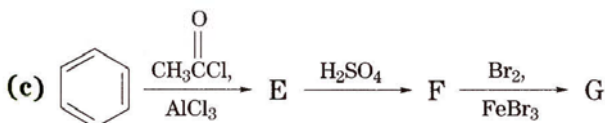
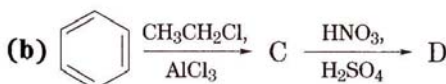
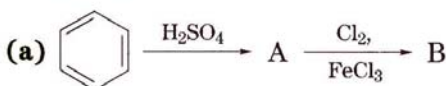
PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)


6.28 Reacciones de compuestos aromáticos: Dibuje el producto o productos principales de monobromación de los compuestos siguientes: (a) nitrobenzono; (b) *m*-dinitrobenzono; (c) clorobenzono; (d) ácido *p*-metilbencensulfónico; (e) metoxibenzono.

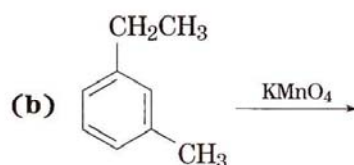
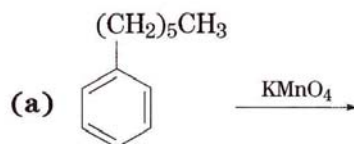
6.29 Mecanismos de reacción: Escriba un mecanismo de reacción paso por paso para la reacción de tolueno con cada uno de los reactivos siguientes:



6.30 Reacciones de compuestos aromáticos: Escriba estructuras para cada producto indicado por una letra.



6.31 Oxidación de alquilbencenos:



6.32 Síntesis: Si usted quisiera hacer ácido *m*-bromobenzoico a partir de tolueno, ¿oxidaría el metilo antes o después de la introducción del bromo? ¿Por qué?

6.33 Síntesis: ¿Cuál grupo introduciría usted primero en la síntesis de ácido *p*-clorobencensulfónico a partir de benceno? ¿Por qué?

6.34 Síntesis: Bosqueje los pasos para la síntesis de los compuestos siguientes a partir de benceno (suponga que los isómeros orto y para se pueden separar):

- (a) *p*-bromoclorobenceno
- (b) ácido *p*-isopropilbencensulfónico
- (c) ácido *m*-bromobencensulfónico
- (d) *m*-cloronitrobenzono
- (e) *p*-cloronitrobenzono
- (f) 2-bromo-4-nitroetilbenzono
- (g) ácido *m*-nitrobenzoico
- (h) ácido *p*-nitrobenzoico

6.35 Síntesis: A partir de las descripciones en palabras, escriba reacciones que ilustren la preparación de las siguientes sustancias conocidas:

PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

(a) Bolas contra polilla: tratamiento de benceno con 2 moles de cloro y FeCl_3 como catalizador.

(b) TNT: trinitración de tolueno con 3 moles de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado como catalizador.

(c) Pentaclorofenol: un conservador de la madera (impide el ataque por hongos y termitas) que se usa en maderos de vallados y postes telefónicos; se produce por pentacloración de fenol.

(d) Detergentes sintéticos: benceno y 2-clorododecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$) en presencia de AlCl_3 como catalizador reaccionan a través de una reacción de Friedel-Crafts. El producto se sulfona con ácido sulfúrico fumante. El grupo ácido sulfónico se neutraliza con hidróxido de sodio (reacción simple ácido-base) para dar el detergente.

(e) Benzoato de sodio: un conservador de alimentos; oxidación de tolueno a ácido benzoico seguida de neutralización del ácido con hidróxido de sodio.

6.36 Mecanismos de reacción: Los mecanismos de adición electrofílica (sección 5.1.B) y sustitución electrofílica aromática (sección 6.4.B) son fundamentalmente idénticos en el primero de los dos pasos. Como ayuda de estudio, escriba mecanismos generales de reacción uno abajo del otro para comparar.

6.37 Mecanismos de reacción: El tolueno puede reaccionar con el bromo de dos maneras diferentes, según las condiciones de reacción. Cuando se trata tolueno con Br_2 y FeBr_3 , ocurre sustitución electrofílica aromática en el anillo bencénico; si se trata con bromo solo, expuesto a la luz, tiene lugar una reacción en cadena de radicales libres (sección 4.4) en la que hay bromación del grupo metilo. Estas reacciones ocurren porque el tolueno es al mismo tiempo un hidrocarburo aromático (anillo bencénico) y un alcano (grupo metilo). Escriba mecanismos de reacción paso por paso para ambas reacciones.

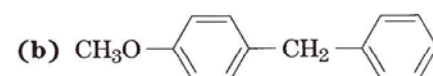
6.38 Mecanismos de reacción: El isopropilbenceno se puede hacer mediante la reacción de Friedel-Crafts de tres maneras. En la sección 6.4.B.2 se vio que el tratamiento de benceno con 2-cloropropano y cloruro de aluminio da isopropilbenceno. El tratamiento de benceno con ya sea 2-propanol y ácido sulfúrico o propeno y ácido sulfúrico produce igualmente isopropilbenceno. Escriba un mecanismo

de reacción paso por paso para cada proceso. Vea las secciones 6.4.B.2, 5.1.B y 4.5.C para ayudarse. Tome en cuenta que en los tres procesos intervienen los mismos intermediarios de reacción.

6.39 Grupos activantes y desactivantes: Clasifique los compuestos de los conjuntos siguientes en orden de reactividad (del menos al más reactivo) hacia la sustitución electrofílica aromática:

- (a) benceno, fenol, nitrobeneno
- (b) benceno, clorobenceno, anilina
- (c) *p*-xileno, ácido *p*-metilbenzoico, ácido benzoico
- (d) benceno, tolueno, *p*-cloronitrobeneno, *p*-nitrotolueno, *p*-xileno

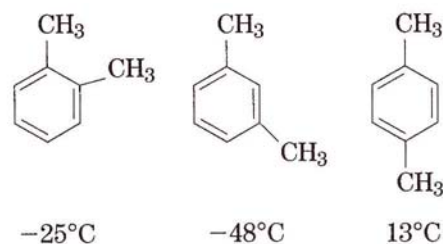
6.40 Grupos activantes y desactivantes: ¿Cuál anillo bencénico esperaría usted que se nitre ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) en los compuestos siguientes? Explique su respuesta.



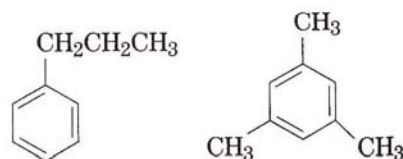
6.41 Propiedades físicas: Explique la diferencia en cuanto a punto de fusión o punto de ebullición, según se indica, para los compuestos de los conjuntos siguientes:

(a) punto de ebullición de metilbenceno (111°C) y etilbenceno (136°C)

(b) punto de fusión de los xilenos, componentes de la gasolina de alto octano

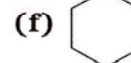
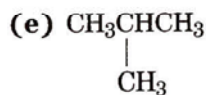
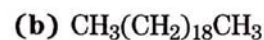
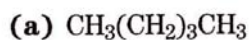
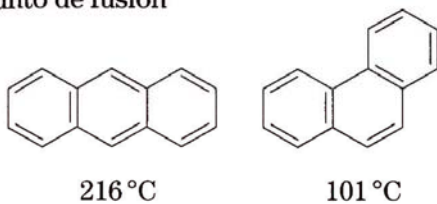


(c) punto de fusión



PROBLEMAS DE FINAL DEL CAPÍTULO (CONT.)

(d) punto de fusión



6.42 Gasolina: Escriba tres características estructurales de las moléculas de gasolina de alto octano. Dibuje moléculas representativas que posean cada una de estas características.

6.43 Producción de gasolina: ¿Qué método de refinación de petróleo podría mejorar la idoneidad de los compuestos siguientes como componentes de gasolina?

6.44 Basicidad de la anilina: La anilina es básica a causa de la disponibilidad de un par solitario de electrones en el nitrógeno. ¿Qué efecto tendría un grupo atractor de electrones, como NO_2 , o un grupo donador de electrones, como OCH_3 , sobre la basicidad? ¿En cuál posición o posiciones —orto, meta o para— tendrían estos grupos su máximo efecto? Explique.