

Tema 15.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (I)

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos.
- **Hidrocarburos aromáticos.**
- Aminas.
- Compuestos halogenados.
- Compuestos carbonílicos.

Tema 15. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (I)

1. Introducción
2. Estructura y propiedades químicas del benceno
3. Los orbitales moleculares del benceno
4. El ciclobutadieno según la teoría de orbitales moleculares
5. Compuestos aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos
6. La regla de Hückel de la teoría de orbitales moleculares
7. Iones aromáticos
8. Compuestos aromáticos heterocíclicos
9. Hidrocarburos aromáticos polinucleares
10. Alótropos aromáticos del carbono
11. Nomenclatura de los derivados del benceno.
12. Propiedades físicas del benceno y sus derivados
13. Espectroscopia de los compuestos aromáticos

1. Introducción.

El descubrimiento del benceno

Michael Faraday

- aisló el benceno en 1825
- determinó su relación C:H, 1:1.

Eilhard Mitscherlich

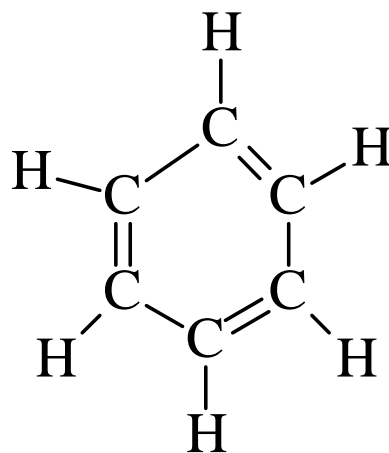
- sintetizó el benceno en 1834
- determinó su fórmula molecular, C_6H_6 .

Aromáticos: productos relacionados con baja relación C:H y aroma agradable.

2. Estructura y propiedades del benceno. Estructura Kekulé

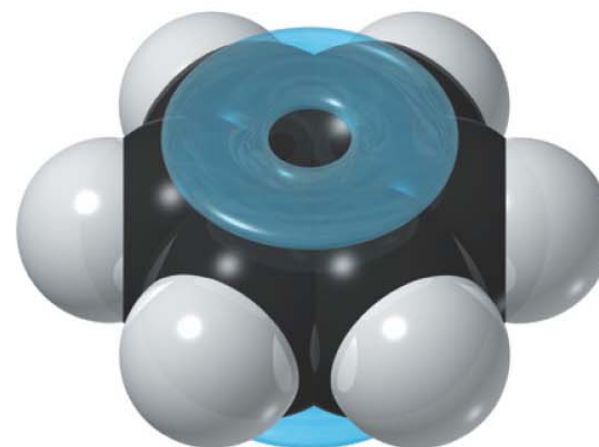
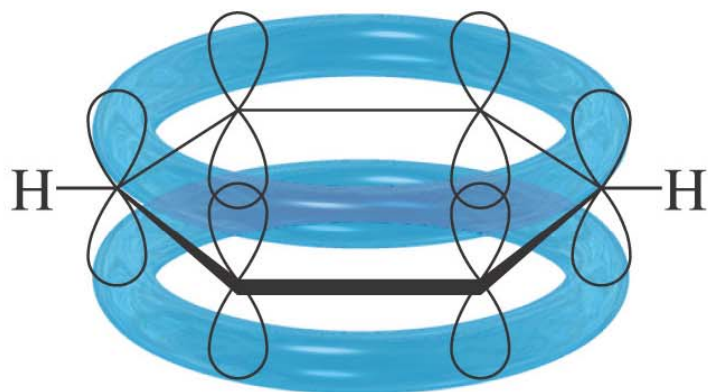
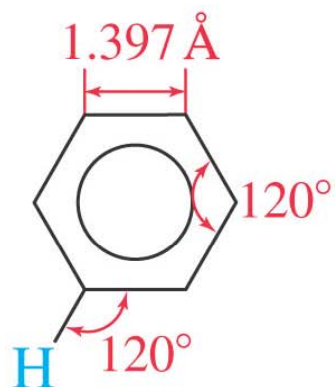
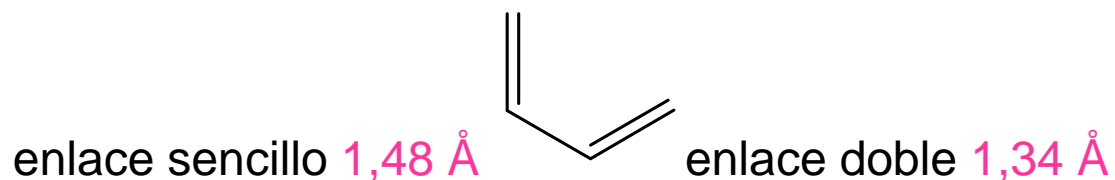
Friedrich Kekulé

- propuso en 1866 una estructura constituida por varios tipos de enlace.



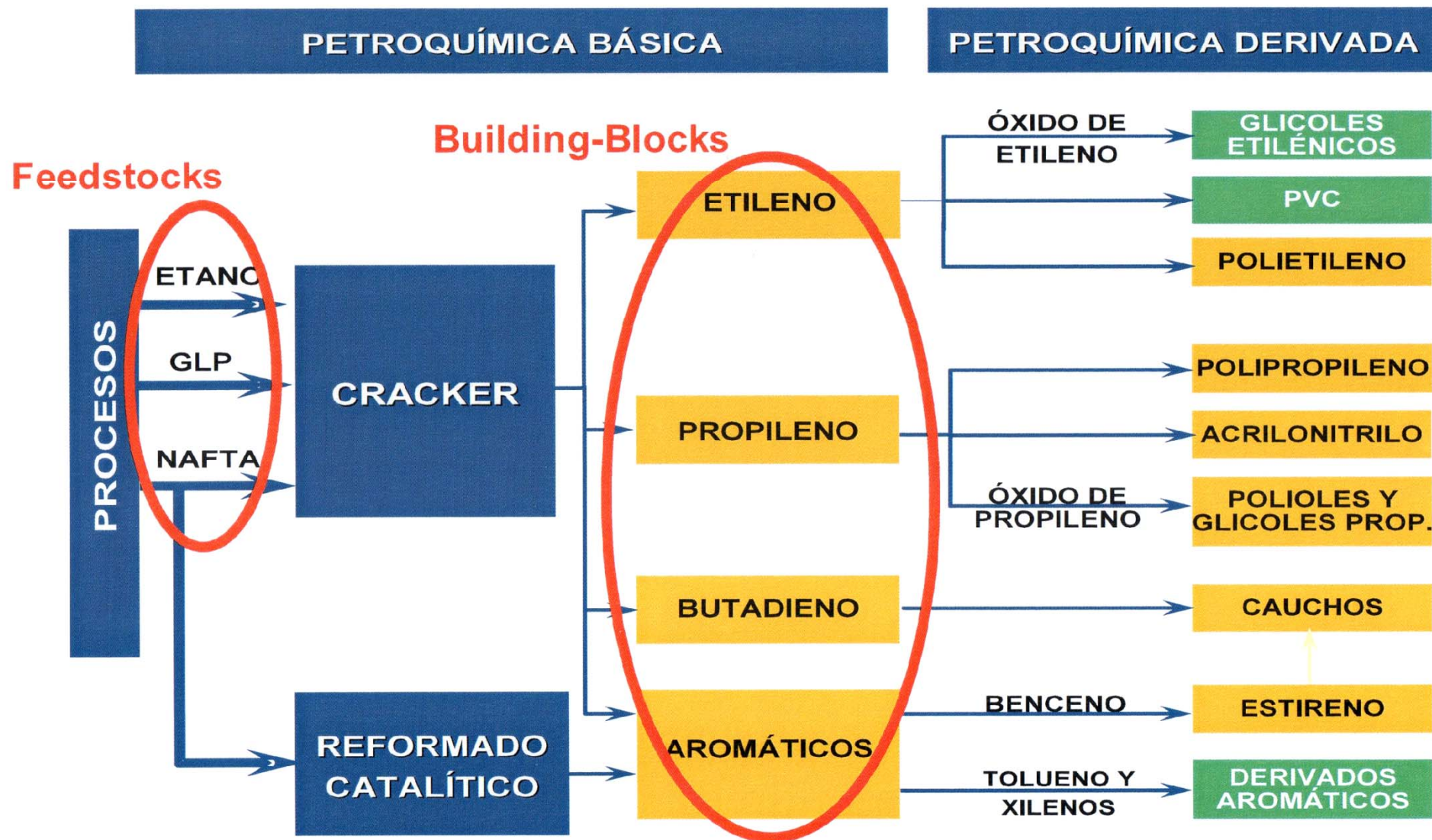
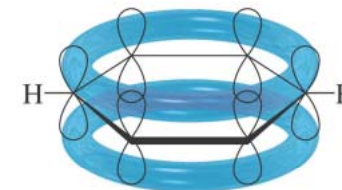
- falló la explicación de que únicamente existiera el isómero 1,2-diclorobenceno.

2. Estructura y propiedades del benceno. Estructura resonante



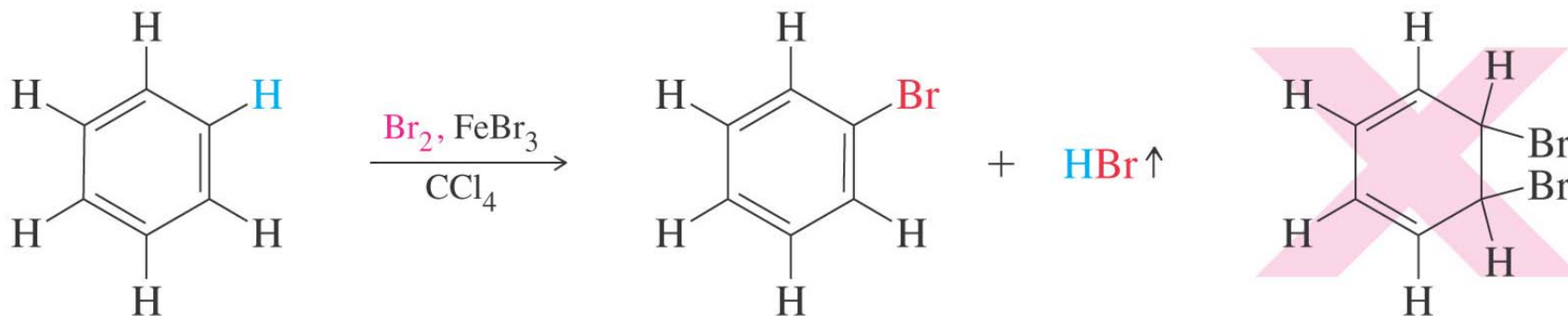
Cada carbono con hibridación sp^2 en el anillo tiene un orbital sin hibridar tipo p que es perpendicular al anillo y que solapa alrededor del anillo.

Métodos Industriales

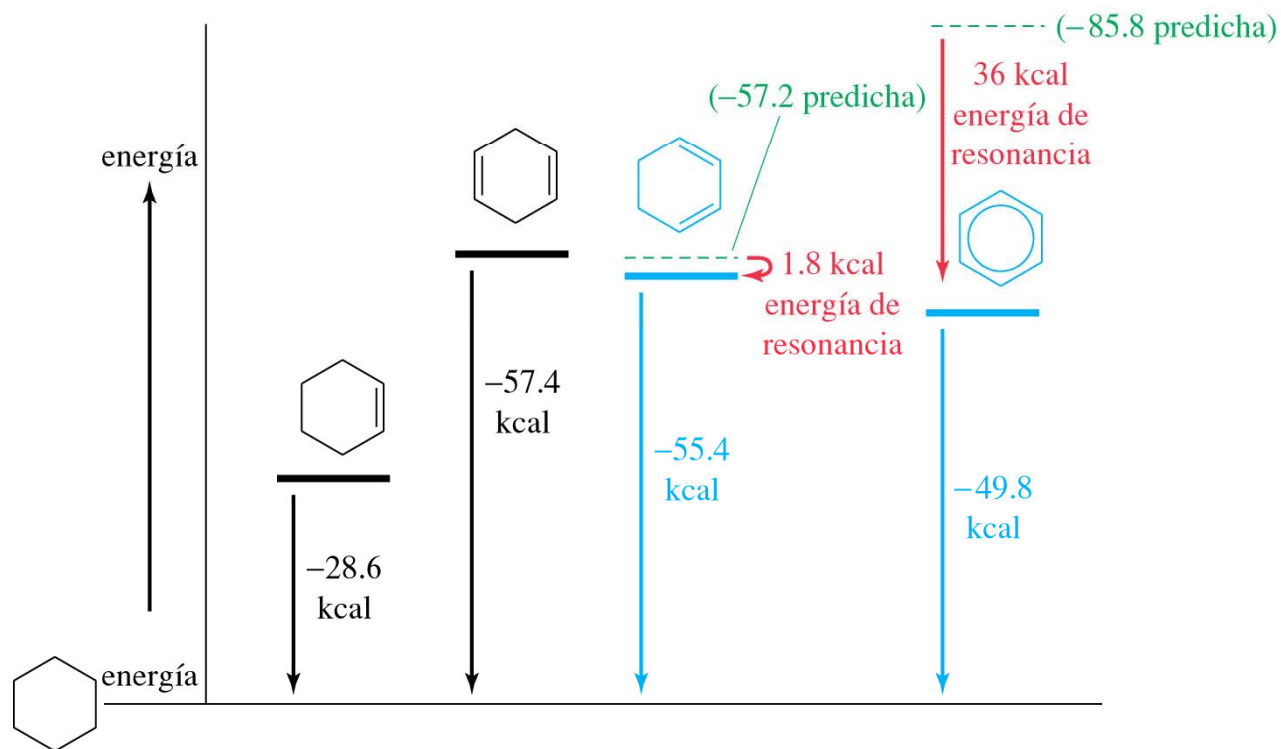


2. Propiedades químicas del benceno. Reacciones de alquenos y de aromáticos

- Alqueno + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ diol (adición)
Benceno + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$ no da reacción.
- Alqueno + $\text{Br}_2/\text{CCl}_4 \rightarrow$ dibromuro (adición)
Benceno + $\text{Br}_2/\text{CCl}_4 \rightarrow$ no da reacción.
- Con FeCl_3 como catalizador, Br_2 reacciona con benceno para formar bromobenceno + HBr (sustitución!). Los dobles enlaces permanecen.



2. Estructura y propiedades del benceno. Estabilidad Original



La hidrogenación de un doble enlace en el benceno es endotérmica!

Anulenos

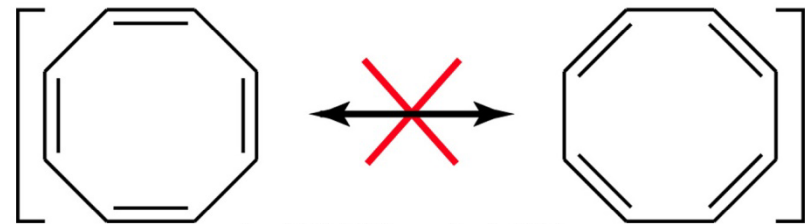
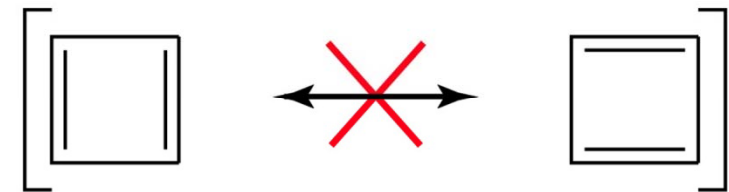
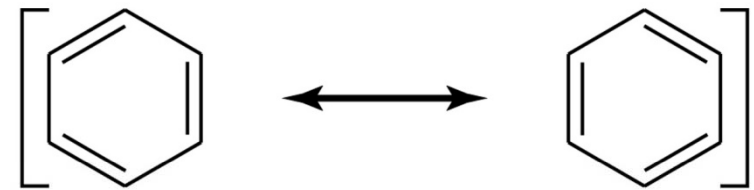
Anulenos: hidrocarburos cíclicos con dobles enlaces y enlaces sencillos alternados

Se propuso que todos los hidrocarburos cíclicos conjugados fueran aromáticos.

Sin embargo, el ciclobutadieno es tan reactivo que dimeriza antes de ser aislado.

Y el ciclooctatetraeno añade Br_2 .

Se debe mirar a la **teoría de los orbitales moleculares** para explicar la aromaticidad.

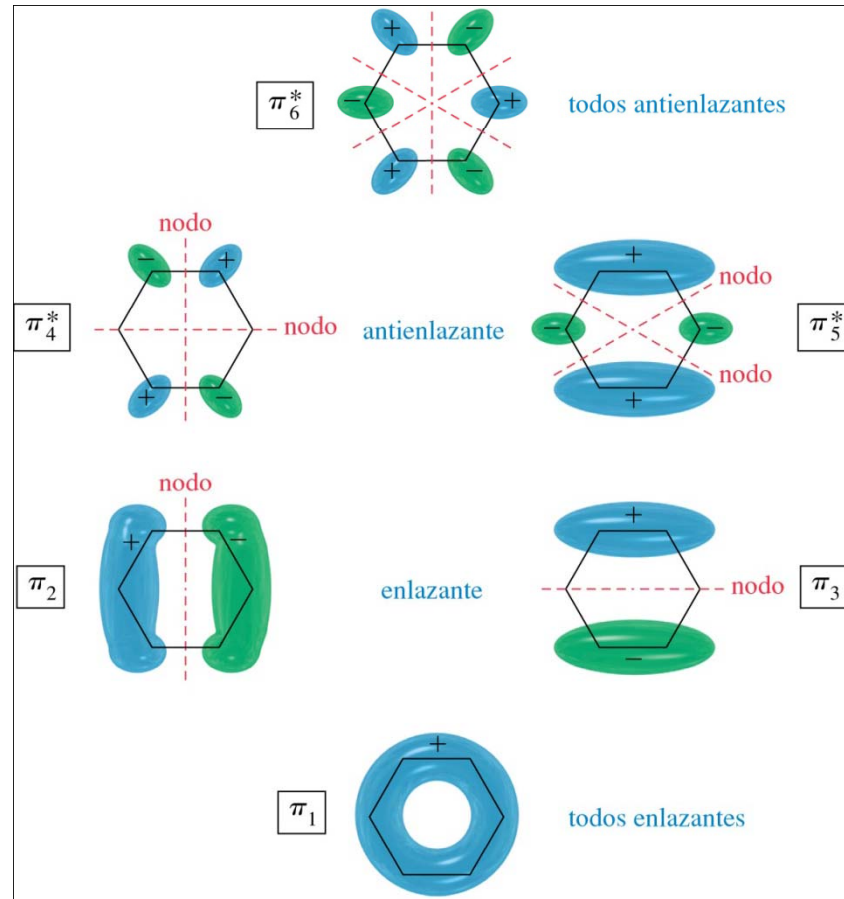


3. Los Orbitales Moleculares del Benceno.

Reglas

- Seis solapamientos p de los orbitales deben formar seis orbitales moleculares.
- Tres serán enlazantes, tres antienlazantes.
- Los orbitales moleculares de menor energía tendrán todas las interacciones enlazantes, sin nodos.
- Cuando la energía de los orbitales moleculares aumenta, el número de nodos aumenta.

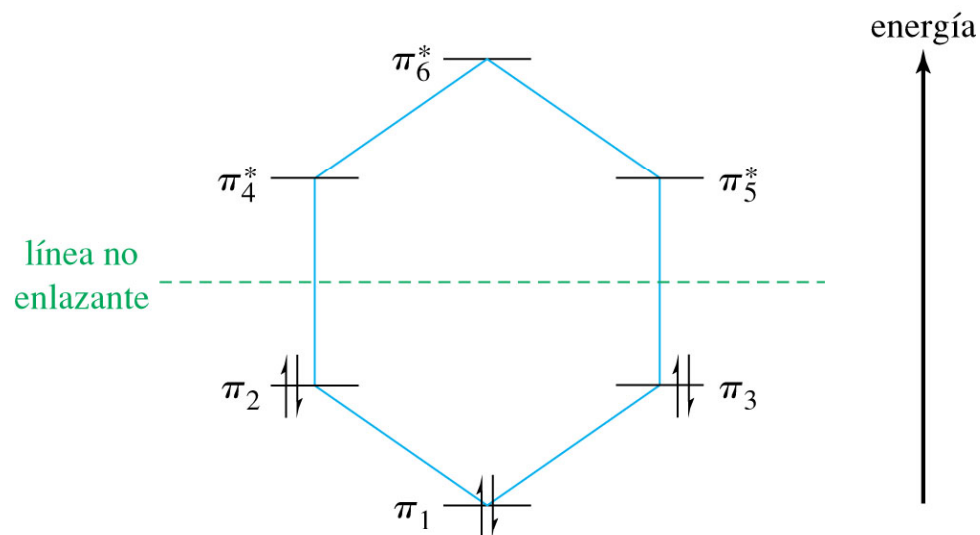
3. Los Orbitales Moleculares del benceno



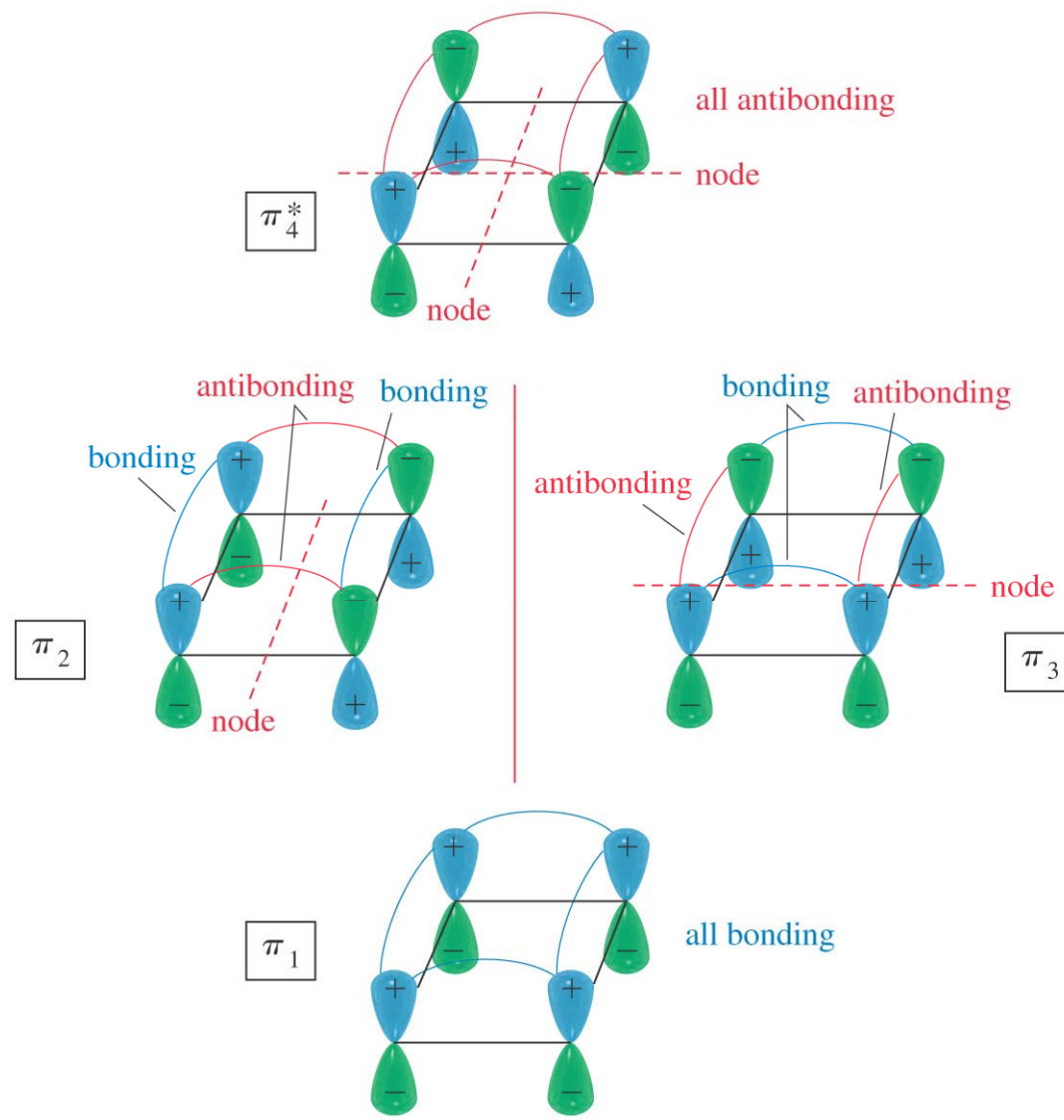
3. Los Orbitales Moleculares del benceno. Diagrama de energía

Los seis electrones llenan los tres orbitales de enlace pi.

Todos los orbitales se llenan ("cáscara cerrada"), tienen una disposición estable.

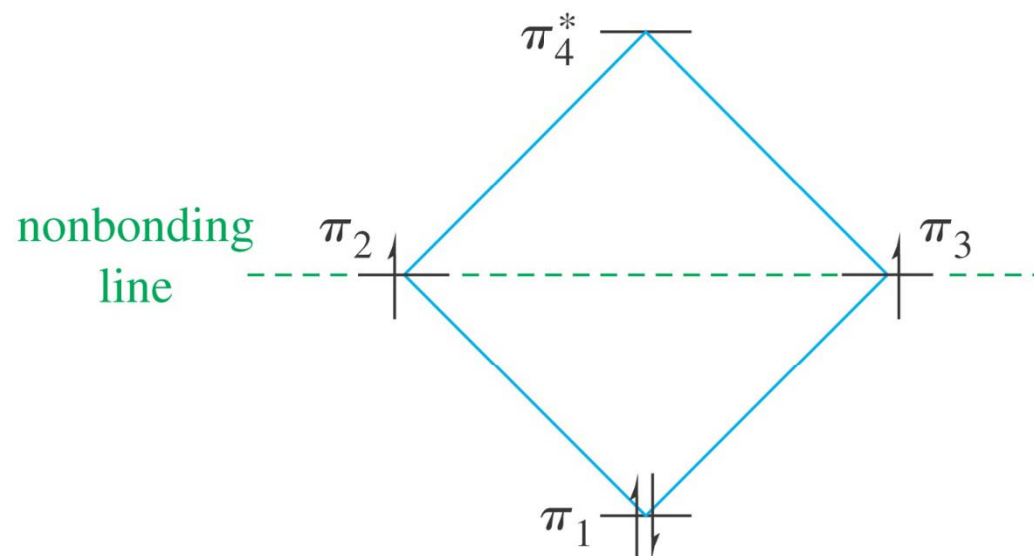


4. Orbitales Moleculares del Ciclobutadieno

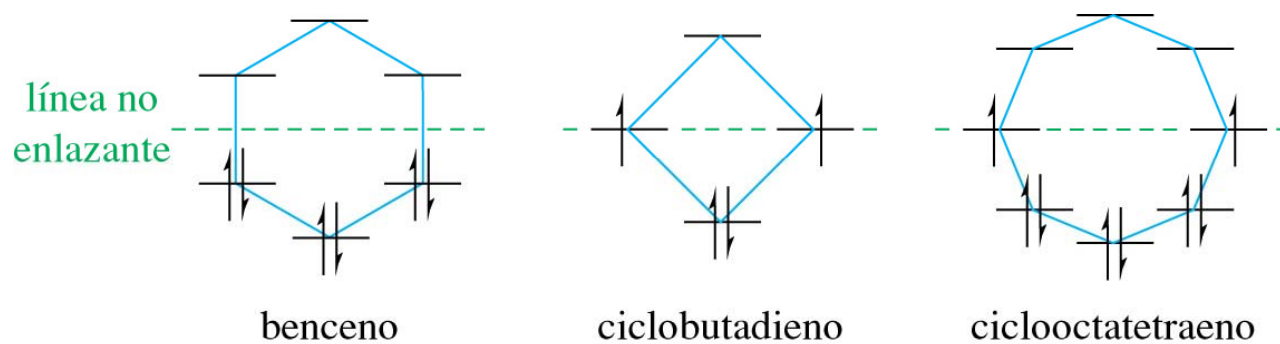


4. Diagrama de energía del ciclobutadieno

- El postulado de Hund, dos electrones están en orbitales separados.
- Este diradical sería muy reactivo.



Regla del polígono



El diagrama de energía para el anuleno tiene la misma forma que los compuestos cíclicos con un vértice en el fondo.

5. Requerimientos en Aromáticos

1. La estructura debe ser **cíclica** con **enlaces pi conjugados**.
2. Cada átomo del anillo debe tener un **orbital p sin hibridar**.
3. Los orbitales p no hibridados **se deben solapar** continuamente alrededor del anillo (Normalmente estructura planar).
4. El compuesto es más estable que su cadena abierta.

5. Anti- y No-aromáticos

- Compuestos **antiaromáticos** son cíclicos, conjugados, con solapamiento de orbitales p alrededor del anillo, pero la energía del compuesto es mayor que su cadena abierta.
- Compuestos **no-aromáticos** no tienen un anillo continuo de solapamiento de los orbitales p y puede que además no sea coplanar.

6. Regla de Hückel

- **Aromático:**

si el compuesto tiene un anillo continuo de solapamiento de orbitales p paralelo y tiene $4N + 2$ electrones pi

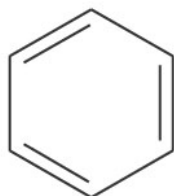
- **Antiaromático:**

si el compuesto tiene un anillo continuo de solapamiento de orbitales p paralelo y tiene $4N$ electrones.

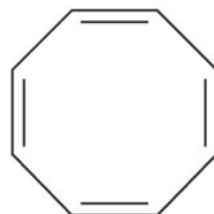
6. La Regla de Hückel. [M] Anulenos



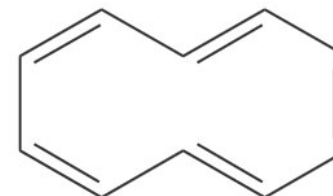
ciclobutadieno
[4]anuleno



benceno
[6]anuleno



ciclooctatetraeno
[8]anuleno



ciclodecapentaeno
[10]anuleno

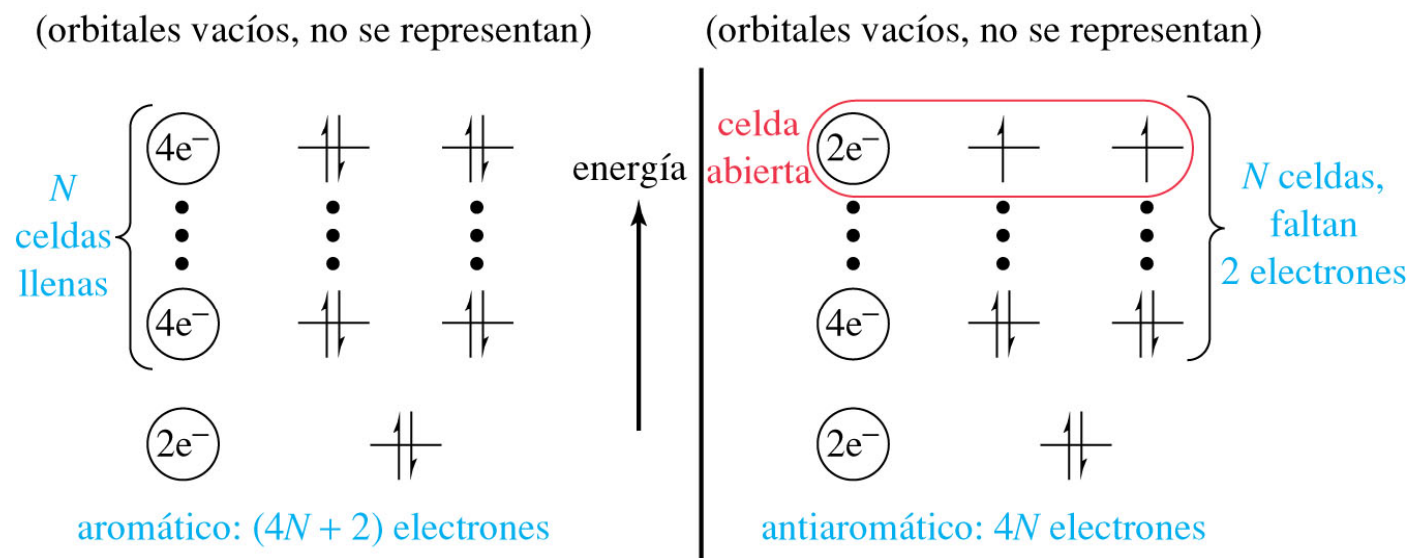
[4] Anuleno: **antiaromático** ($4N e^-$).

[8] Anuleno: antiaromático, no planar, es **no-aromático**.

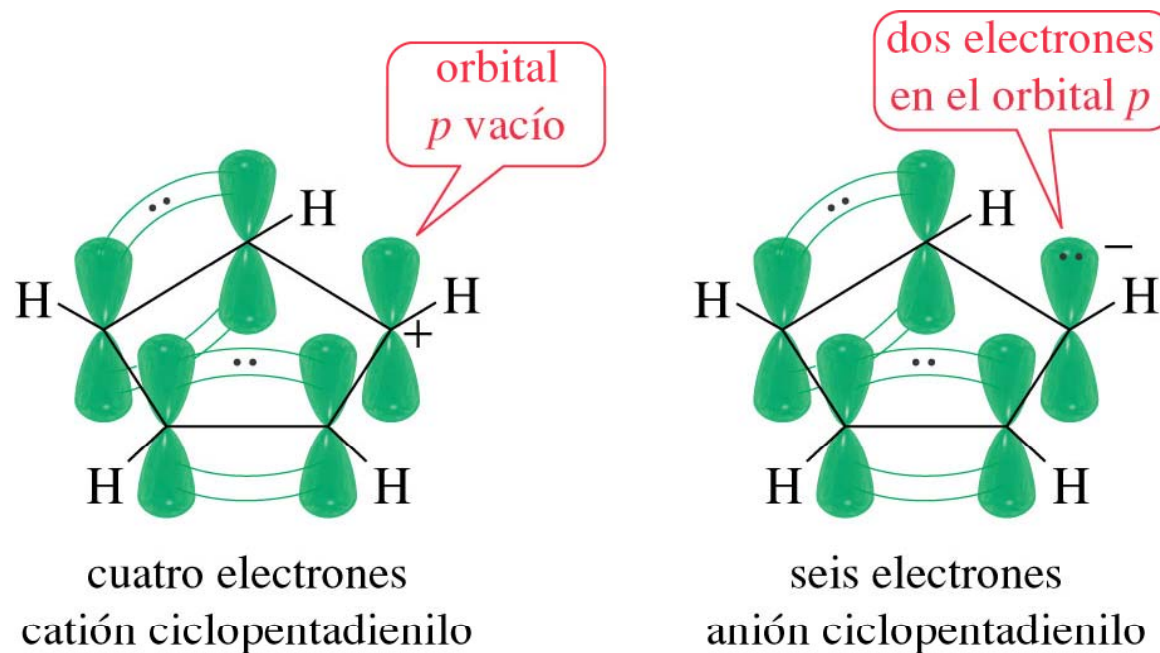
[10] Anuleno: **aromático** excepto para los isómeros que no son planares.

6. Derivación de la Regla de Hückel de la teoría de los Orbitales Moleculares

Los orbitales moleculares de menor energía tienen 2 electrones. Cada cáscara tiene 4 electrones.



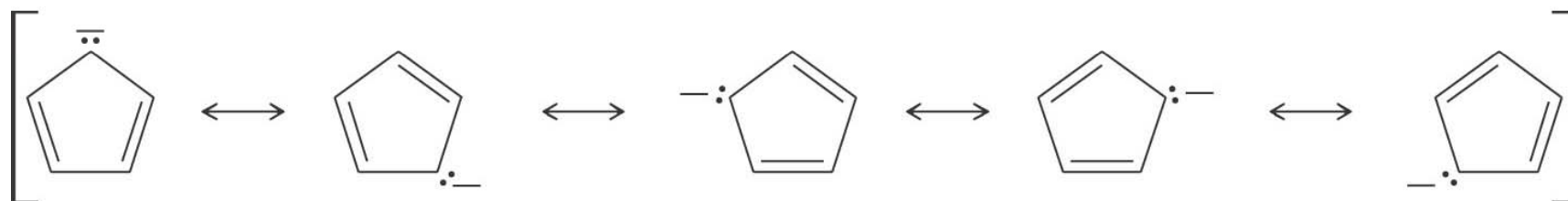
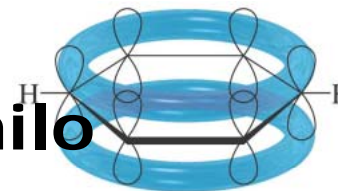
7. Iones aromáticos. Ciclopentadienilo



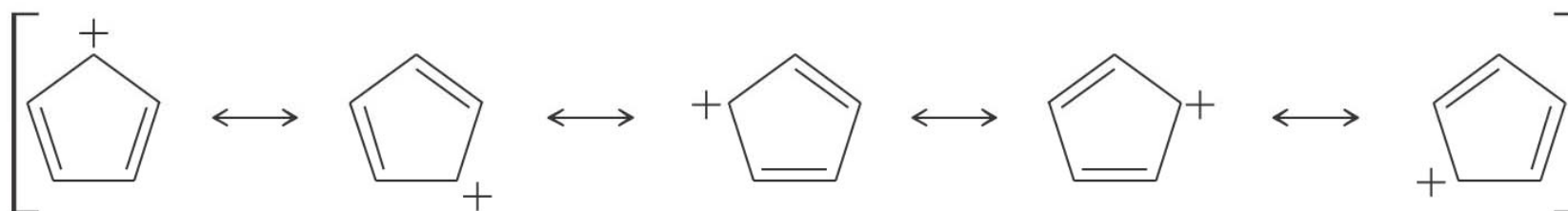
El catión tiene un orbital vacío p , 4 electrones, luego es **antiaromático**.

El anión tiene un par de electrones no enlazantes en un orbital p , 6 e^- , **aromático**.

7. Iones aromáticos. Ciclopentadienilo



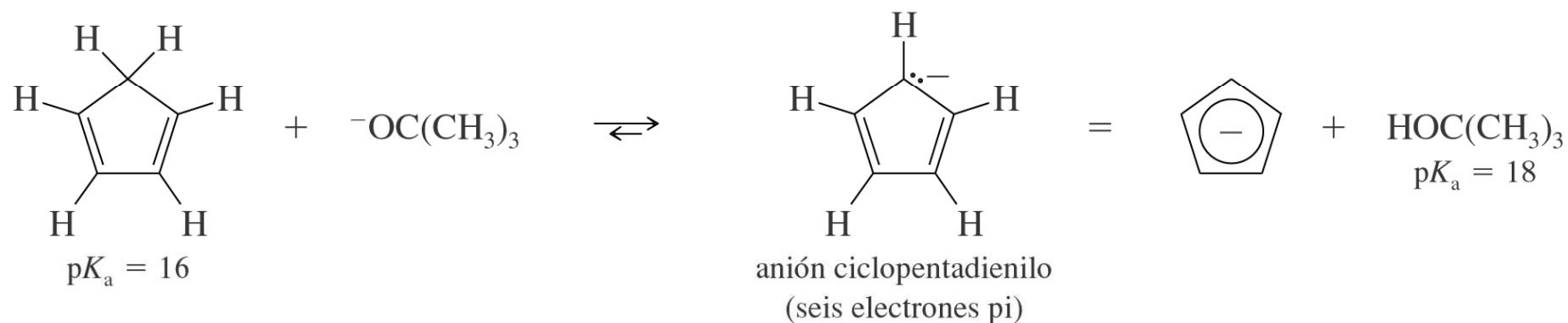
anión ciclopentadienilo: seis electrones pi, aromático



cación ciclopentadienilo: cuatro electrones pi, antiaromático

La representación por resonancia da una idea equivocada de la estabilidad.

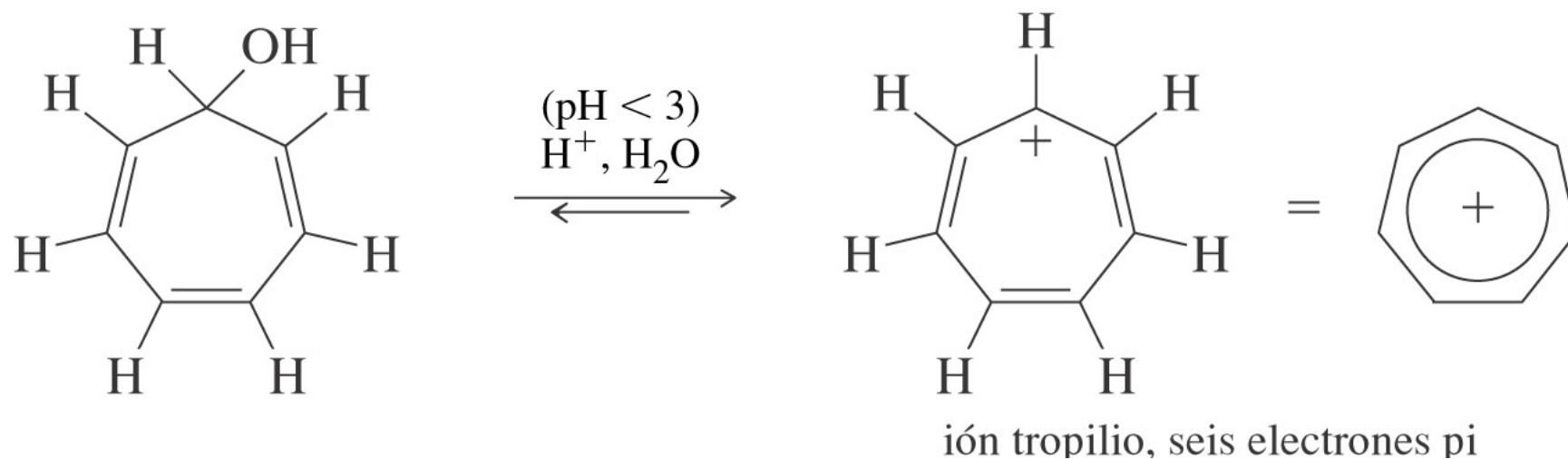
7. Acidez del ciclopentadieno



pK_a de ciclopentadieno es 16, mucho más ácido que otros hidrocarburos.

El anión ciclopentadienilo será **aromático**.

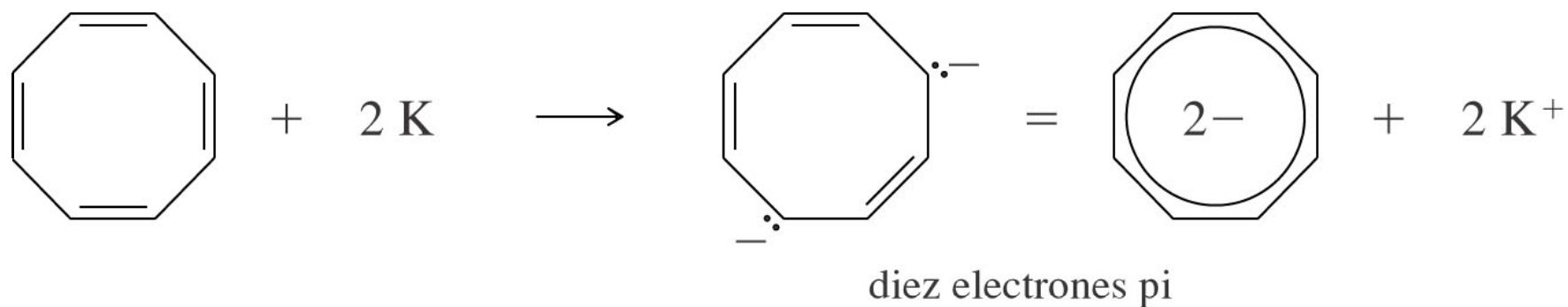
7. Iones aromáticos. Ion tropilio



El catión cicloheptatrienilo tiene 6 electrones π y un orbital vacío.

Aromático: más estable que el ión de cadena abierta.

7. Iones aromáticos. Dianión del [8]Anuleno

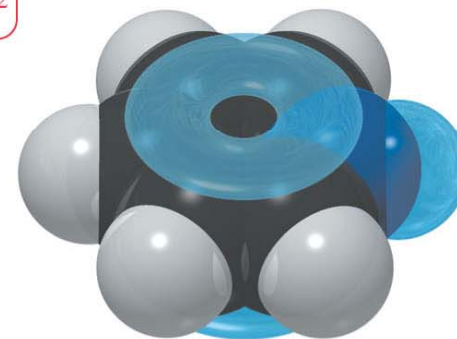
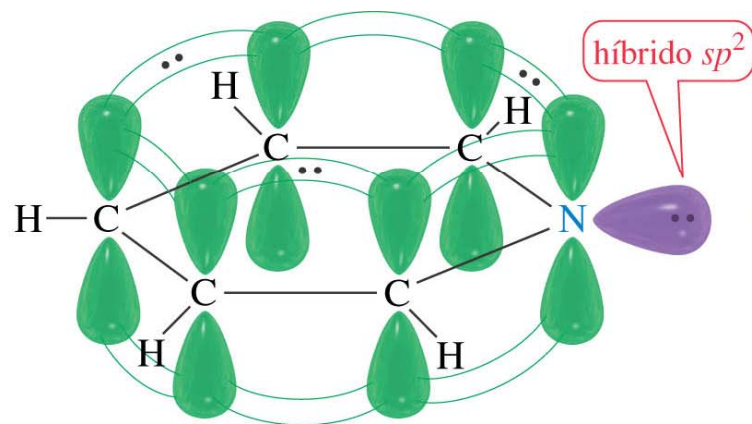
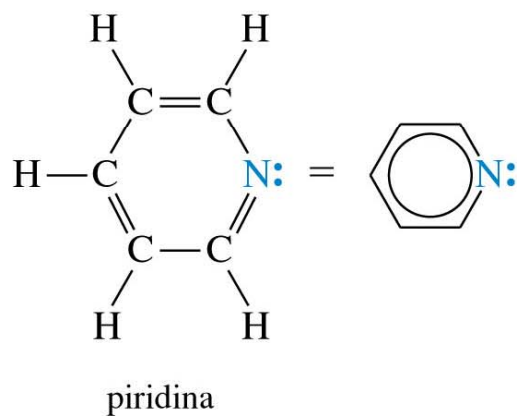
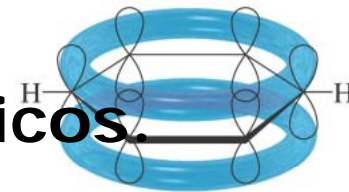


Ciclooctatetraeno forma fácilmente un ion -2.

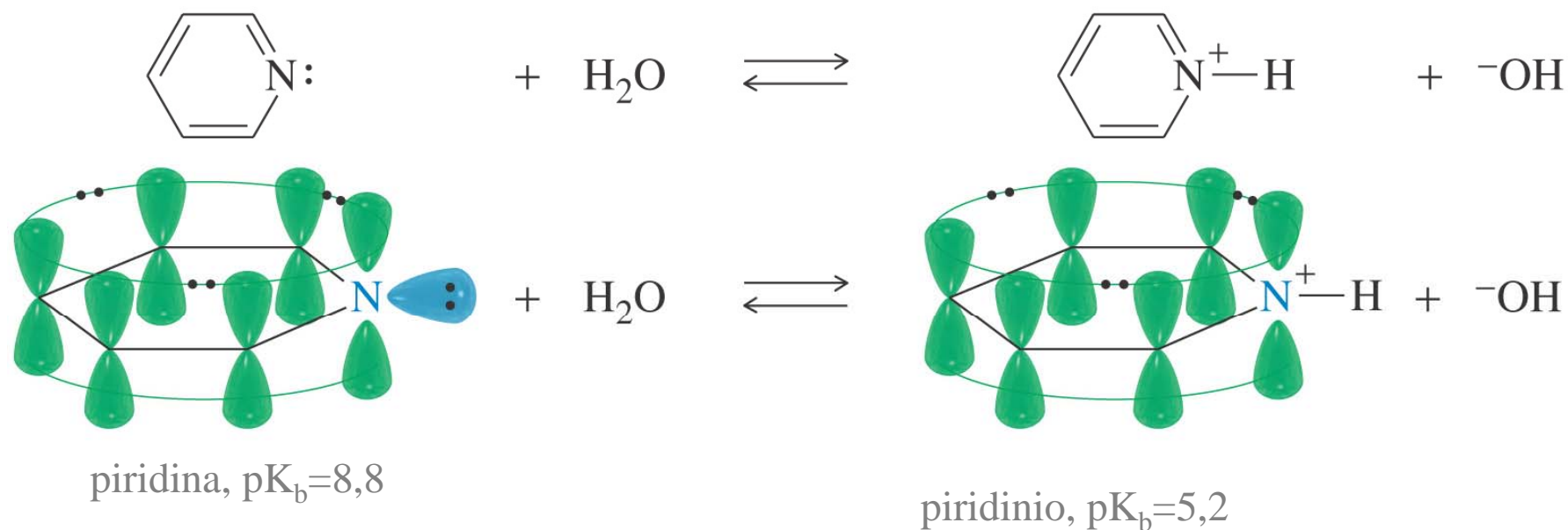
Diez electrones, con un solapamiento continuo de orbitales p,
luego es **aromático**.

8. Compuestos aromáticos heterocíclicos

Piridina



8. Compuestos aromáticos heterocíclicos. Piridina

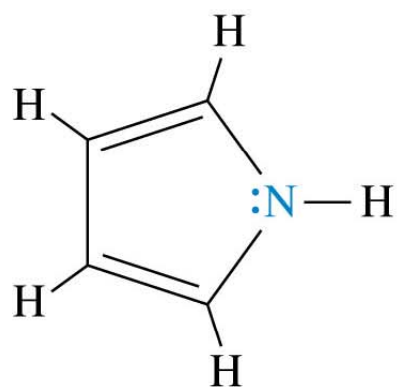
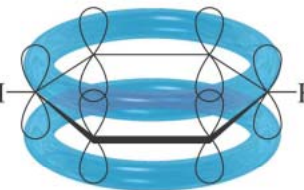


Compuestos **aromáticos** heterocíclicos.

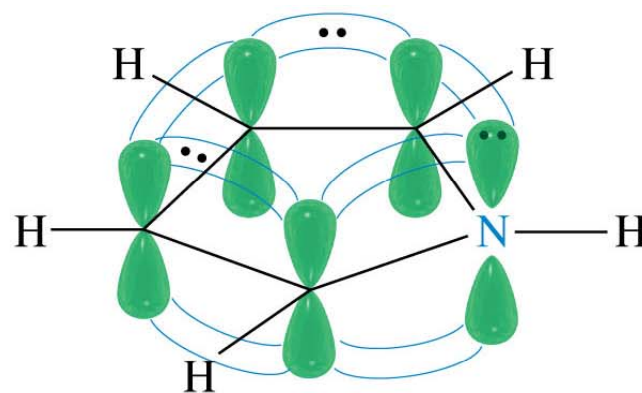
Pares de electrones en orbitales sp^2 no enlazantes,
base débil, $pK_b = 8.8$.

8. Compuestos aromáticos heterocíclicos

Pirrol



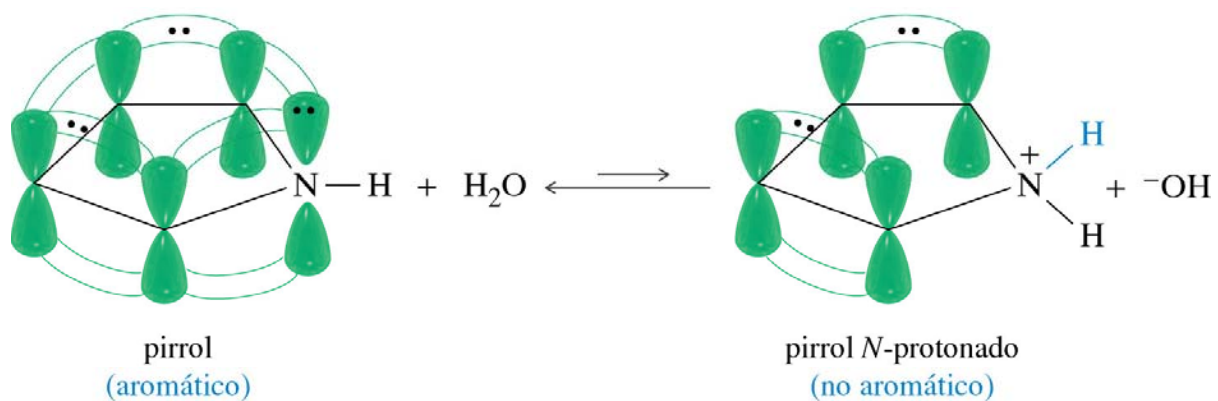
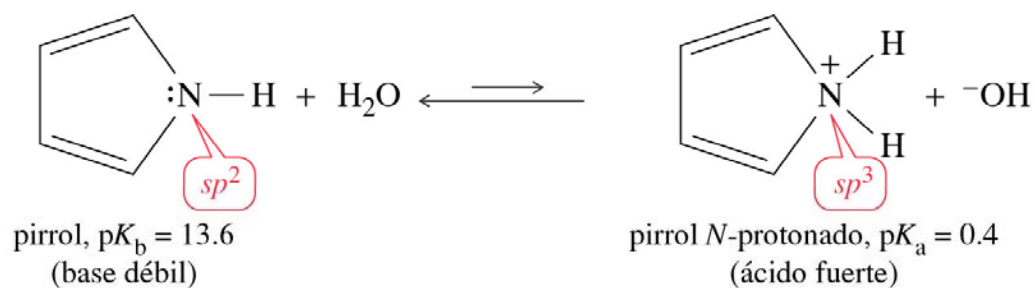
pirrol



estructura orbital del pirrol
(seis electrones pi, aromático)

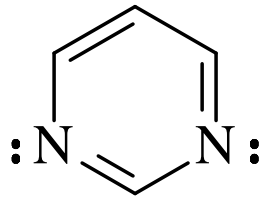


8. Compuestos aromáticos heterocíclicos. Pirrol

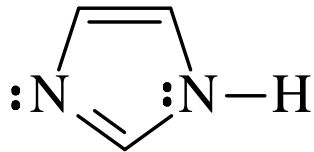


También **aromáticos**, con un par de electrones libres que se deslocaliza y una base mucho más débil.

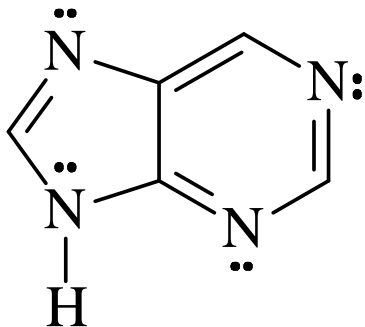
¿Básico or no básico?



La **pirimidina** tiene dos nitrógenos básicos.

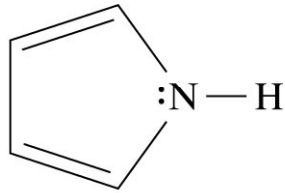


El **imidazol** tiene un nitrógeno básico y uno no básico.

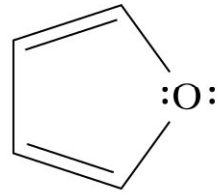


La **purina** tiene tres átomos de nitrógeno básicos y un átomo de nitrógeno similar al pirrol

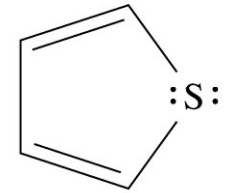
Otros heterociclos



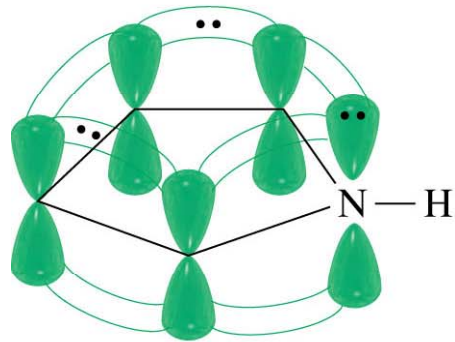
pirrol



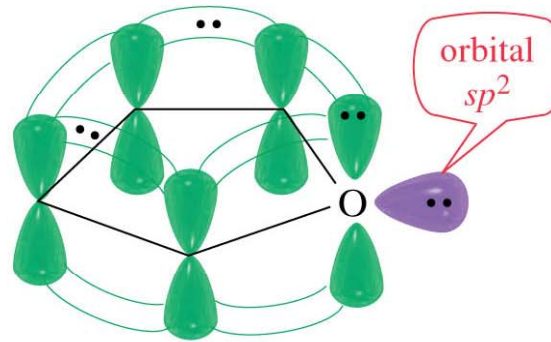
furano



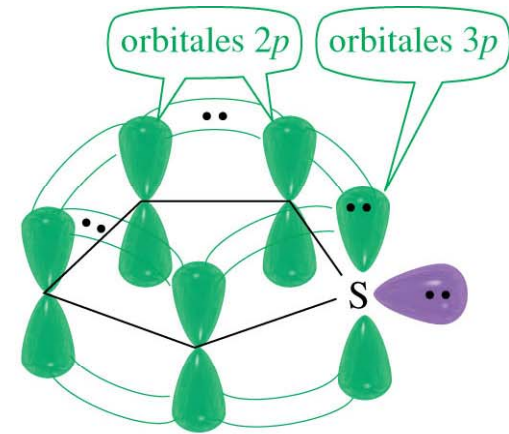
tiofeno



seis electrones pi



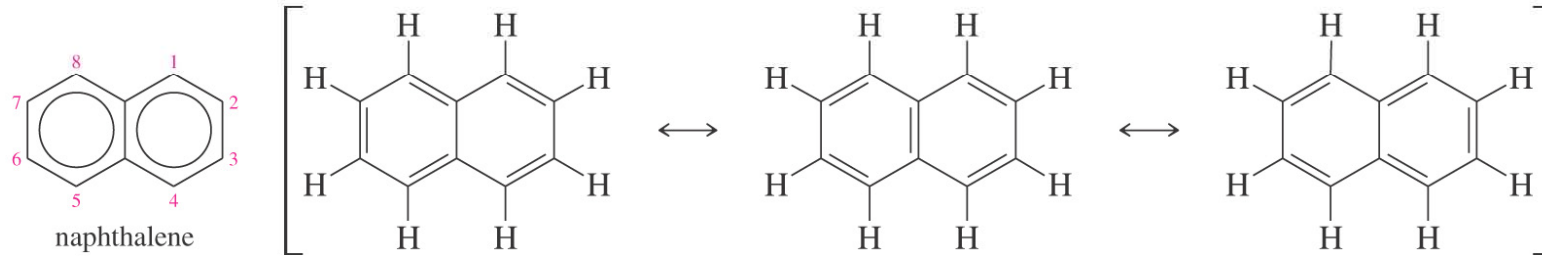
seis electrones pi



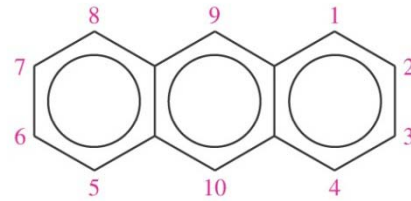
seis electrones pi

9. Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP)

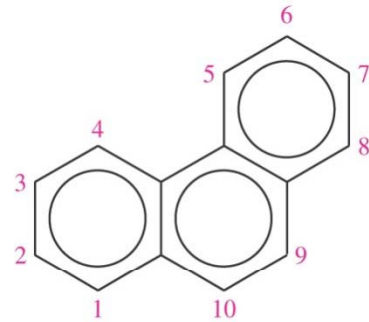
- Naftaleno



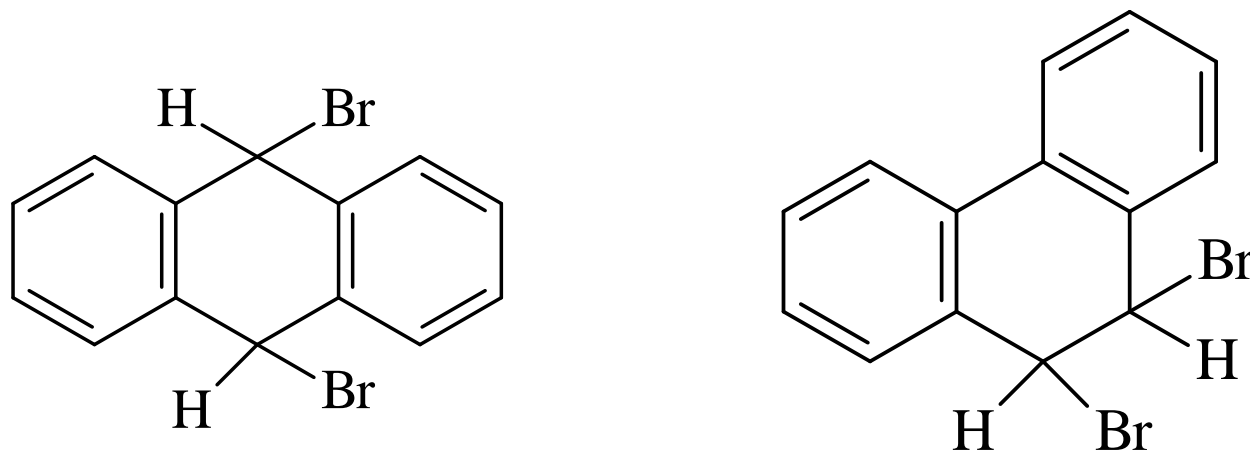
- Antraceno



- Fenantreno



9. Reactividad de hidrocarburos polinucleares

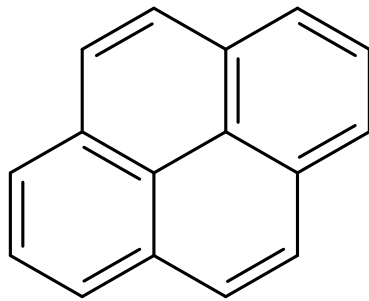


(mezcla de isómeros cis y trans)

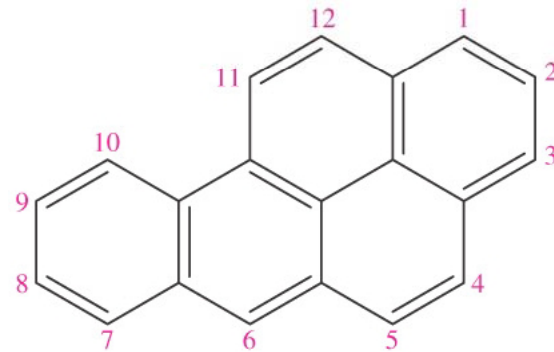
Cuando el número de anillos aromáticos aumenta, la energía de resonancia por anillo disminuye.

No son tan estables, pueden experimentar reacciones de adición.

9. Hidrocarburos aromáticos polinucleares



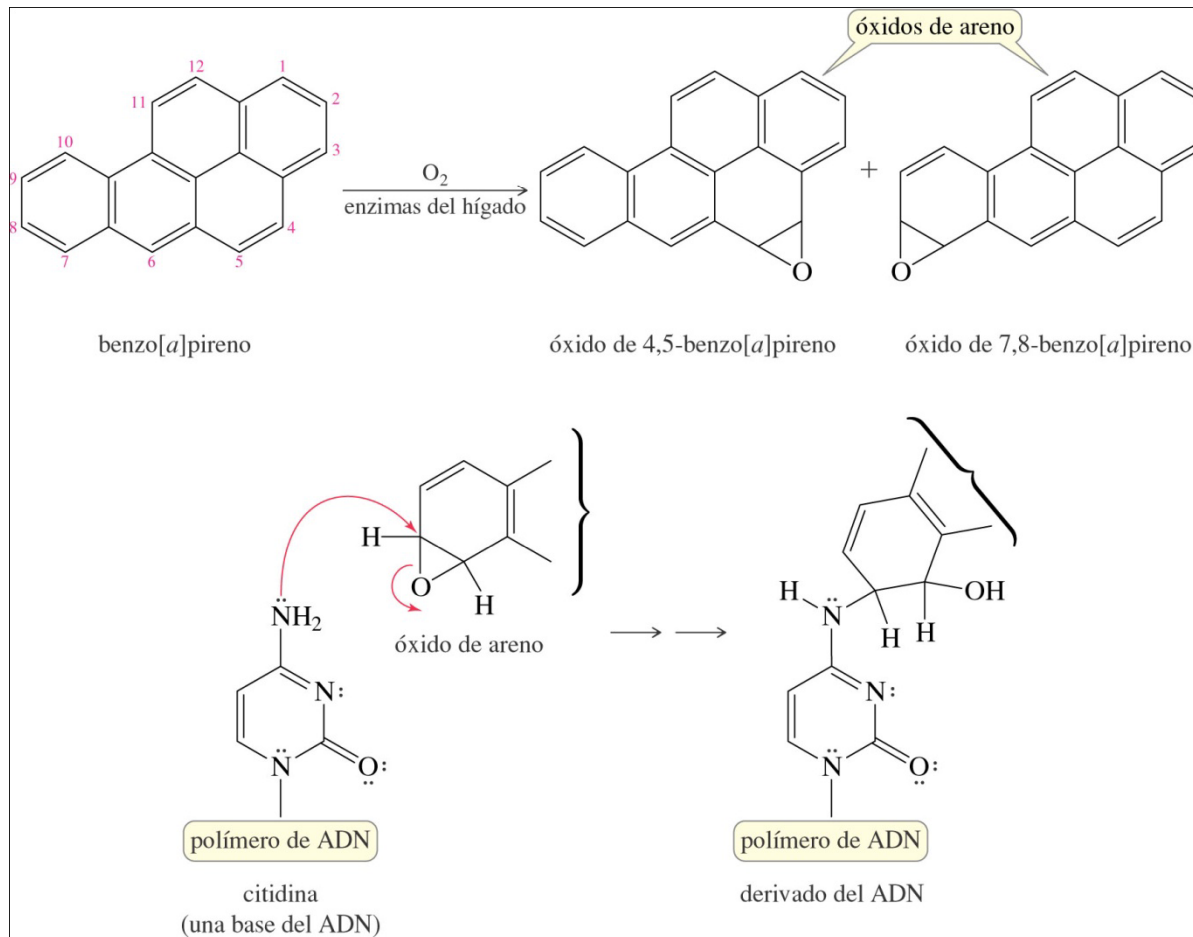
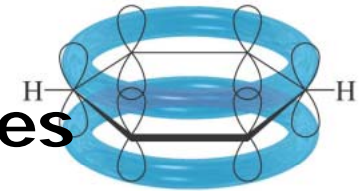
pireno



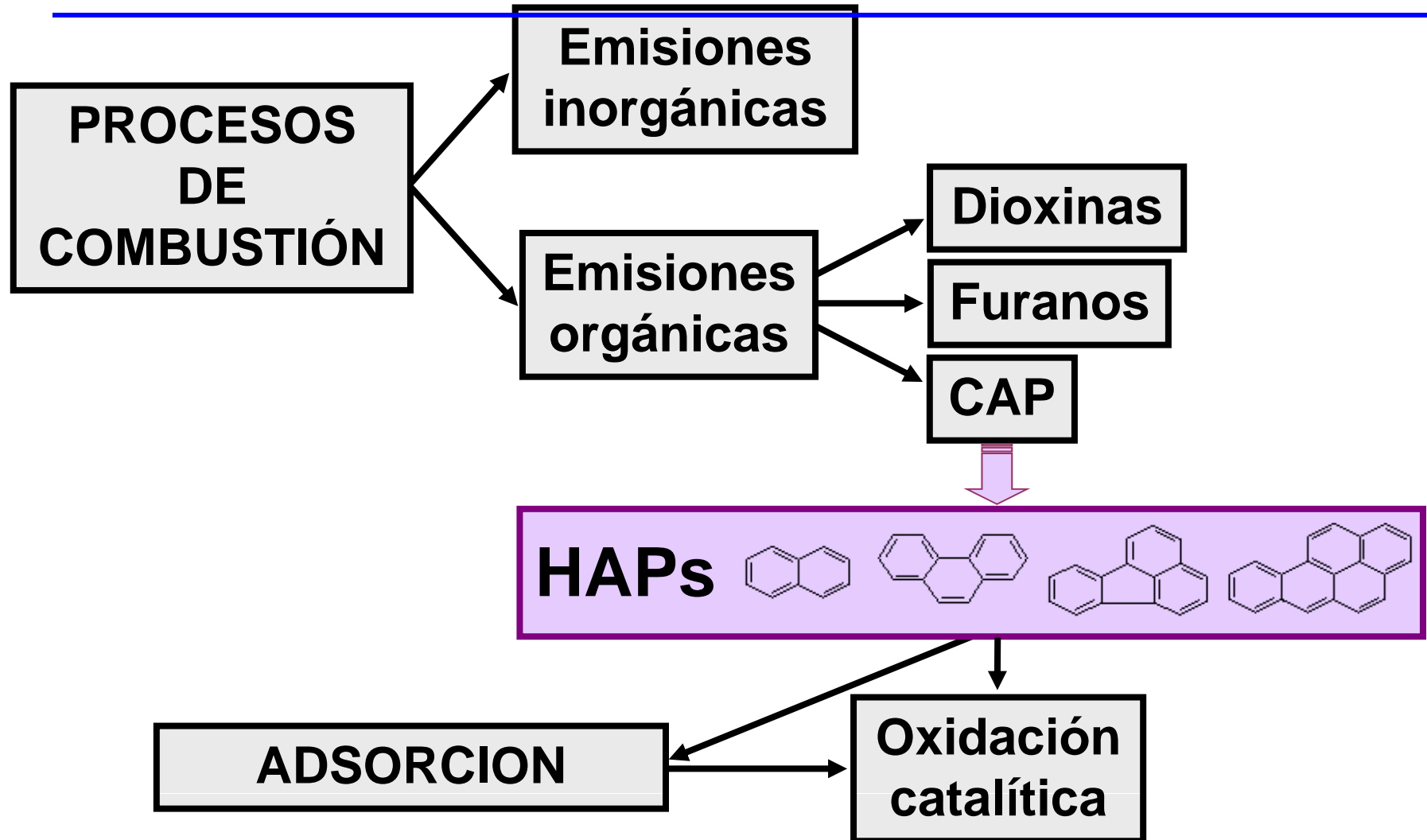
Benzo[a]pireno

Formados durante la combustión (humo de tabaco).
Muchos son carcinogénicos.

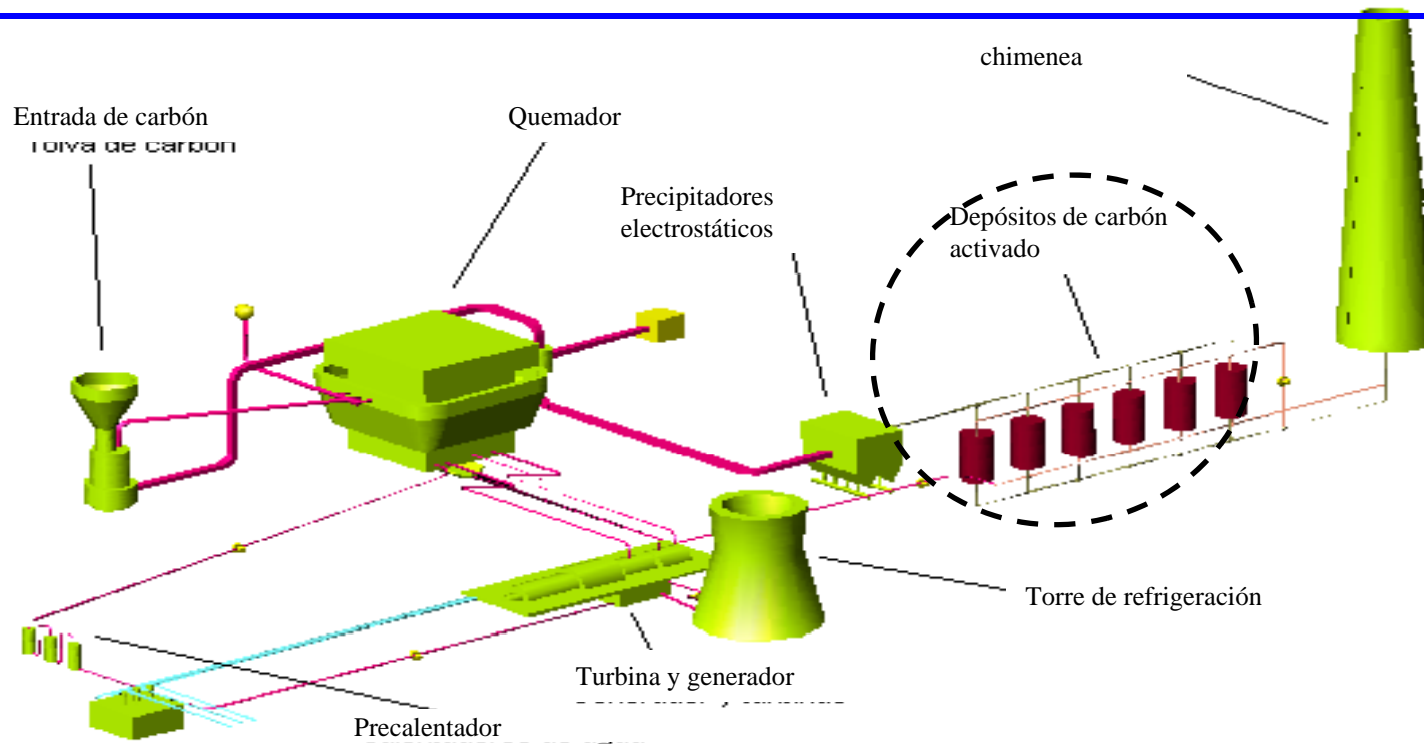
9. Hidrocarburos aromáticos polinucleares



9. Producción y tratamiento de HAPs



9. Producción y tratamiento de HAPs



- Retención de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) de corrientes calientes de gas

9. Producción y tratamiento de HAPs

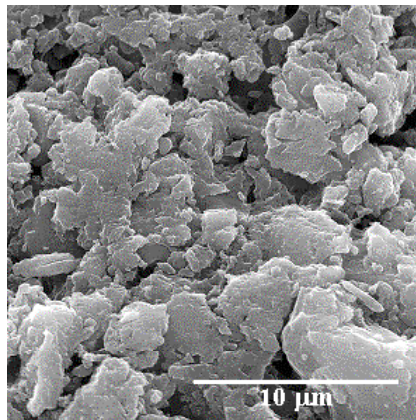
➤ **Carbones activados:**

- **Material carbonoso muy poroso**
- **producido a partir de precursores ricos en carbono: carbón, biomasa, materiales de desecho**
- **Son materiales capaces de adsorber compuestos de una corriente gaseosa**

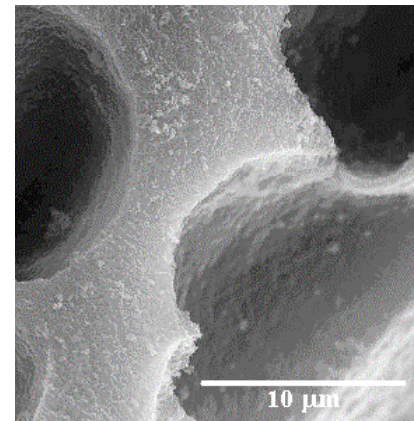


9. Producción y tratamiento de HAPs

- **Activación física**. Carbonización y activación mediante gasificación parcial a altas temperaturas con un gas oxidante, normalmente vapor de agua o CO_2 .



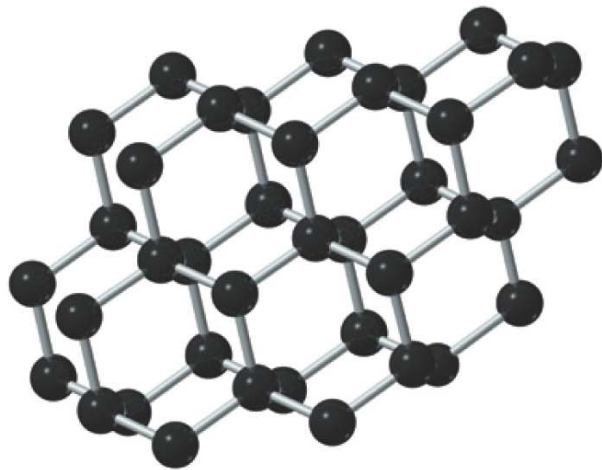
SEM carbón activado a partir de lignito



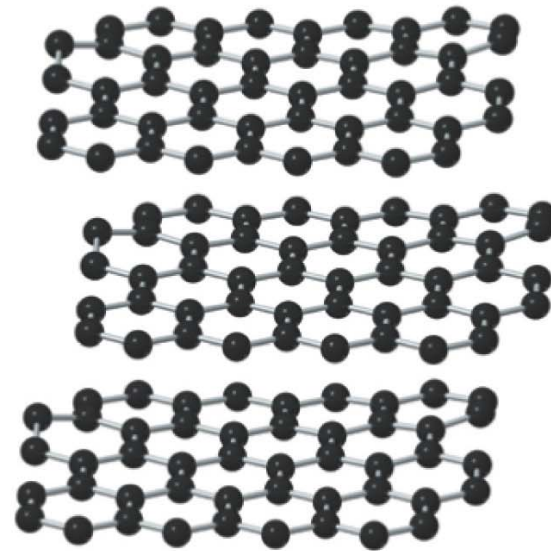
SEM carbón activado a partir de caucho

10. Alótropos del Carbono

- **Amorfo**: pequeñas partículas de grafito; carbón vegetal, hollín, carbón, negro de carbono.
- **Diamante**: una capa de carbonos tetraédricos.
- **Grafito**: capas de anillos aromáticos fusionados.



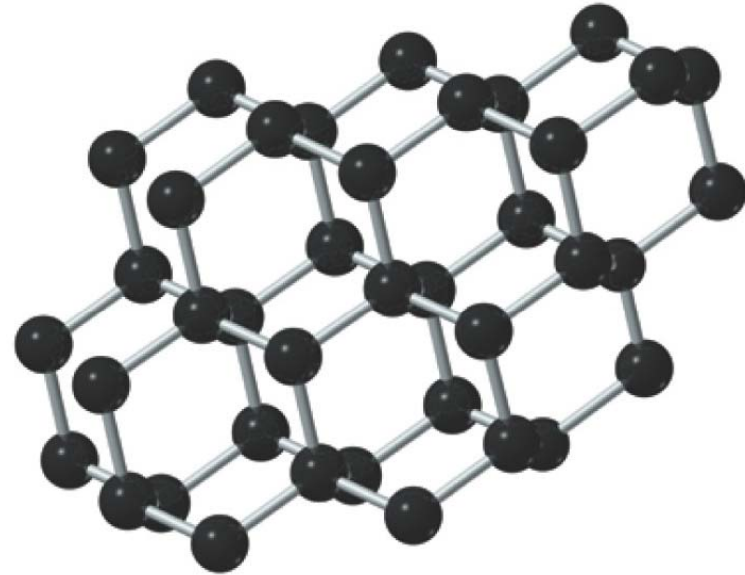
diamante



grafito

10. Alótopos aromáticos del carbono. Diamante

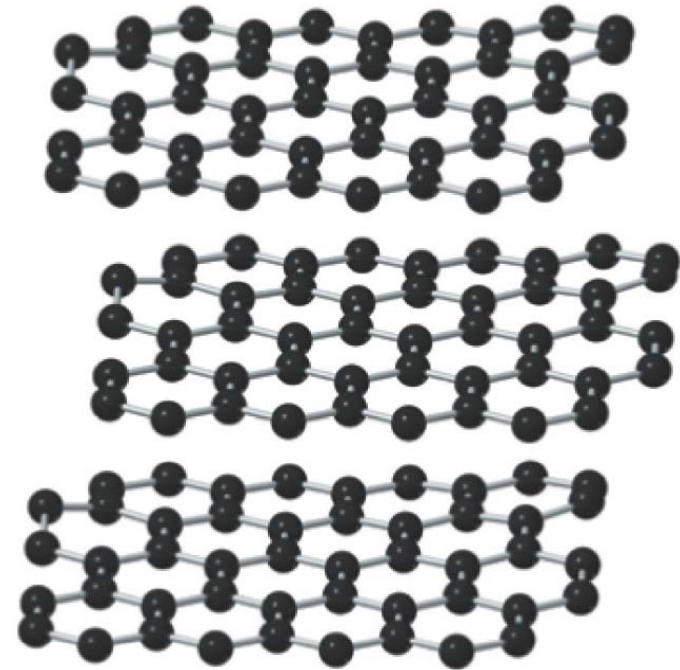
- Una gran molécula.
- Carbonos Tetraédricos.
- Enlaces Sigma, 1.54 Å.
- Aislantes eléctricos.



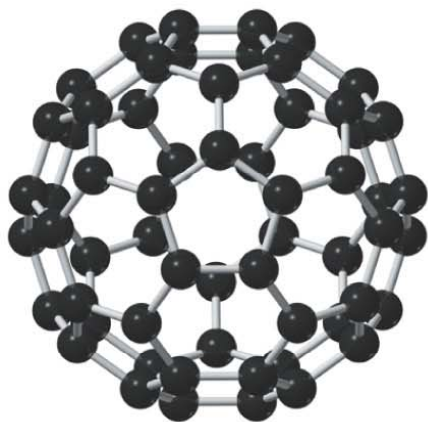
10. Alótopos aromáticos del carbono.

Grafito

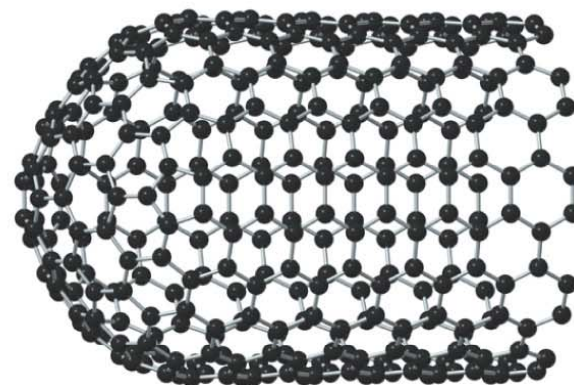
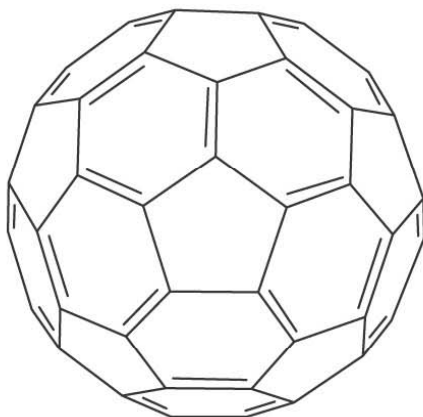
- Estructura planar.
- Capa de anillos de benceno fusionados, enlaces: 1.415 Å.
- Sólo fuerzas de van der Waals entre capas (3,35 Å).
- Corriente eléctrica paralela a las capas.



10. Alótopos aromáticos del carbono. Nuevas formas alotrópicas



Buckyball (C₆₀)



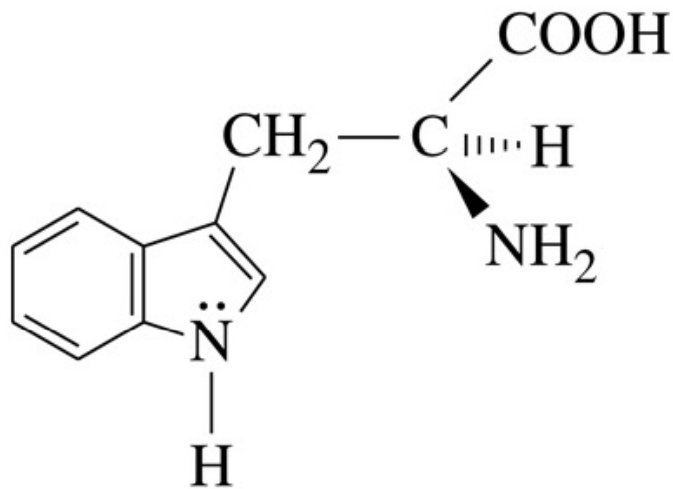
nanotubo de carbono

Fullerenos: 5- y 6- anillos se unen para formar una estructura de tipo "soccer ball".

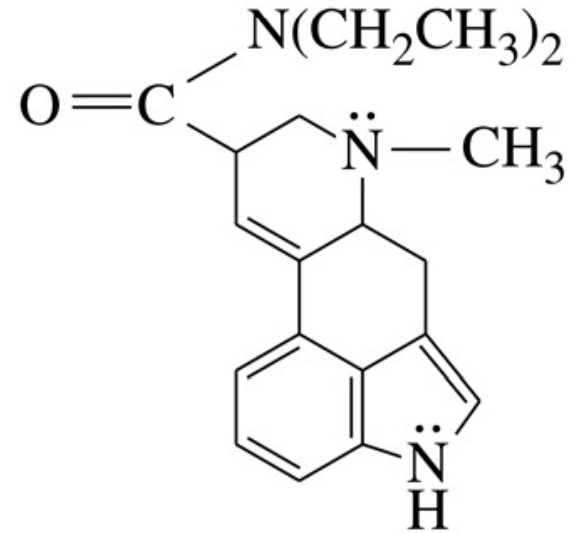
Nanotubos: la mitad de una esfera C₆₀ fusionada a un cilindro de anillos aromáticos fusionados.

10. Alótopos aromáticos del carbono. Compuestos heterocíclicos fusionados.

Heterociclos fusionados biologicamente activos



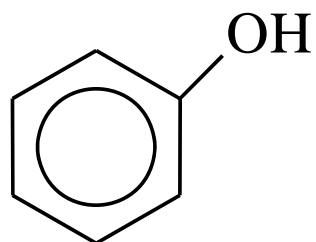
L-triptófano, un aminoácido



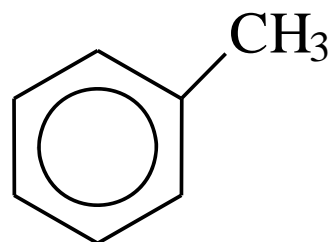
LSD, un halucinógeno

Común en la naturaleza, sintetizado como droga.

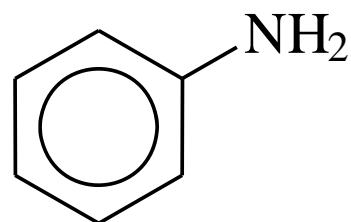
11. Nomenclatura de derivados del benceno



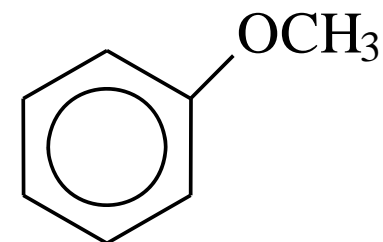
fenol



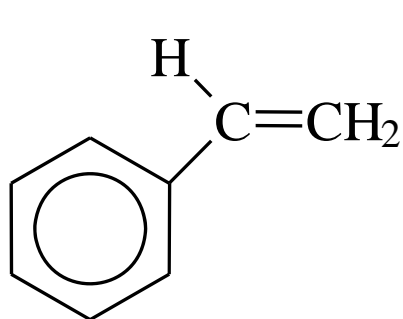
tolueno



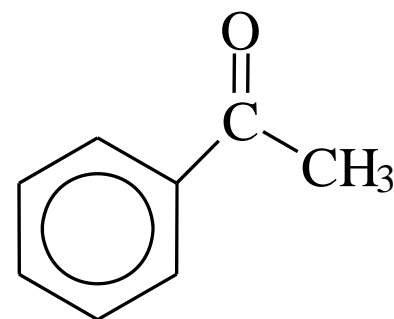
anilina



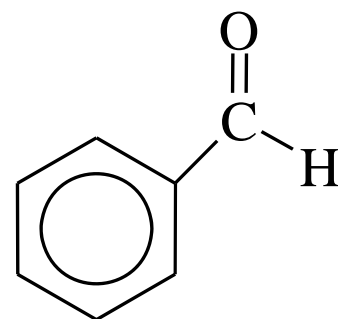
anisol



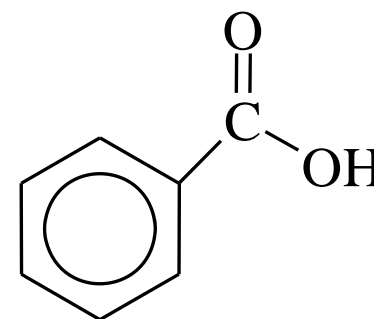
estireno



acetofenona



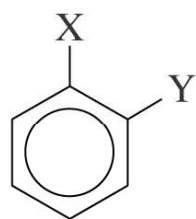
benzaldehído



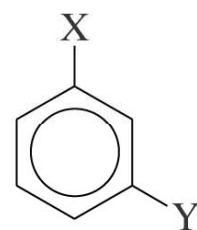
ácido benzoico

11. Bencenos disustituídos

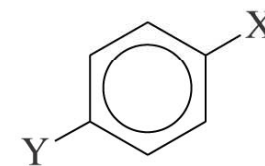
Los prefijos *orto-*, *meta-*, y *para-* se utilizan comunmente en las posiciones 1,2-, 1,3-, y 1,4-, respectivamente.



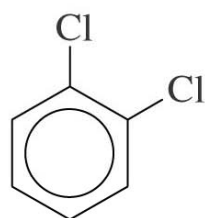
1,2 u *orto*



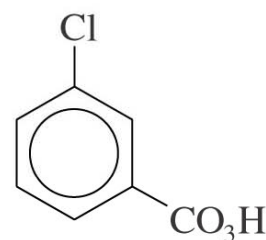
1,3 o *meta*



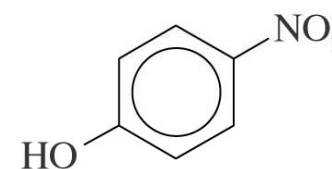
1,4 o *para*



nombre común: *o*-diclorobenceno
nomenclatura IUPAC: 1,2-diclorobenceno



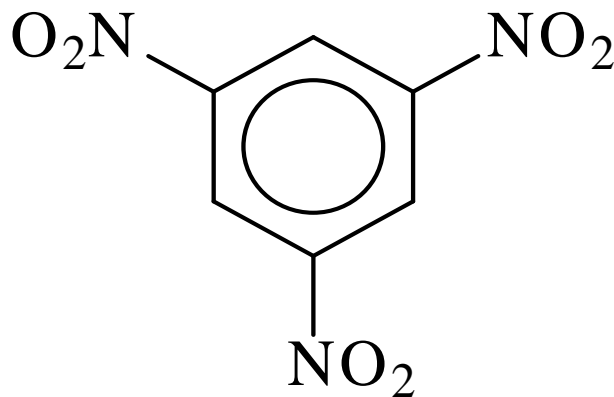
ácido *m*-cloroperoxibenzoico
ácido 3-cloroperoxibenzoico



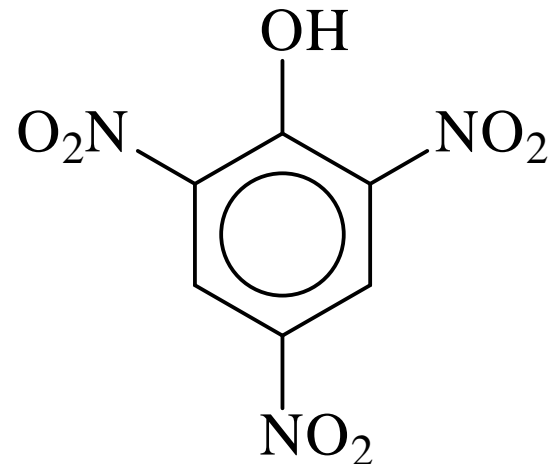
p-nitrofenol
4-nitrofenol

11. Tres o más sustituyentes

Usa los números más pequeños posibles, pero el carbono con un grupo funcional es #1.

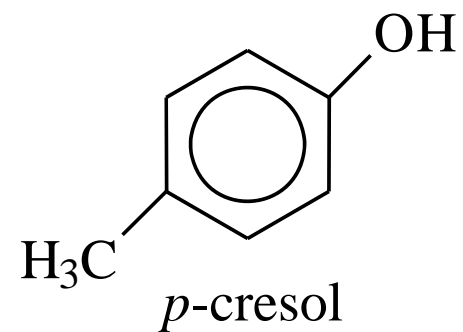
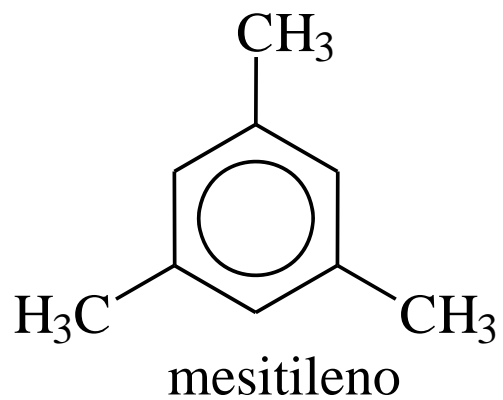
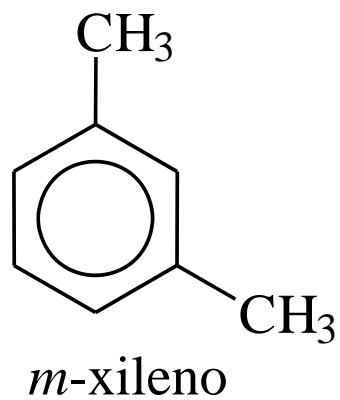


1,3,5-trinitrobenceno

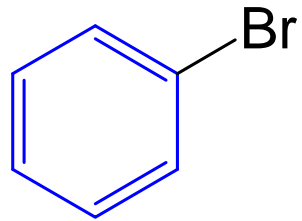


2,4,6-trinitrofenol

11. Nomenclatura de bencenos sustituidos

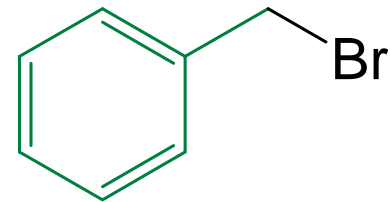


11. Fenil y Bencil



bromobenceno

Fenil indica la unión al anillo de benceno.



bromuro de **bencilo**

El **grupo bencilo** tiene un anillo bencénico y un grupo metileno.

12. Propiedades Físicas

- **Punto de fusión:** Más simétricos que los correspondientes alcanos, se empaquetan mejor en forma de cristales y, los puntos de fusión son más altos.
- **Puntos de ebullición:** Dependen del momento dipolar, así *orto* > *meta* > *para*, para bencenos disustituidos.
- **Densidad:** Más denso que los no aromáticos, menos denso que el agua.
- **Solubilidad:** Generalmente insoluble en agua.

13. IR y Espectroscopia RMN

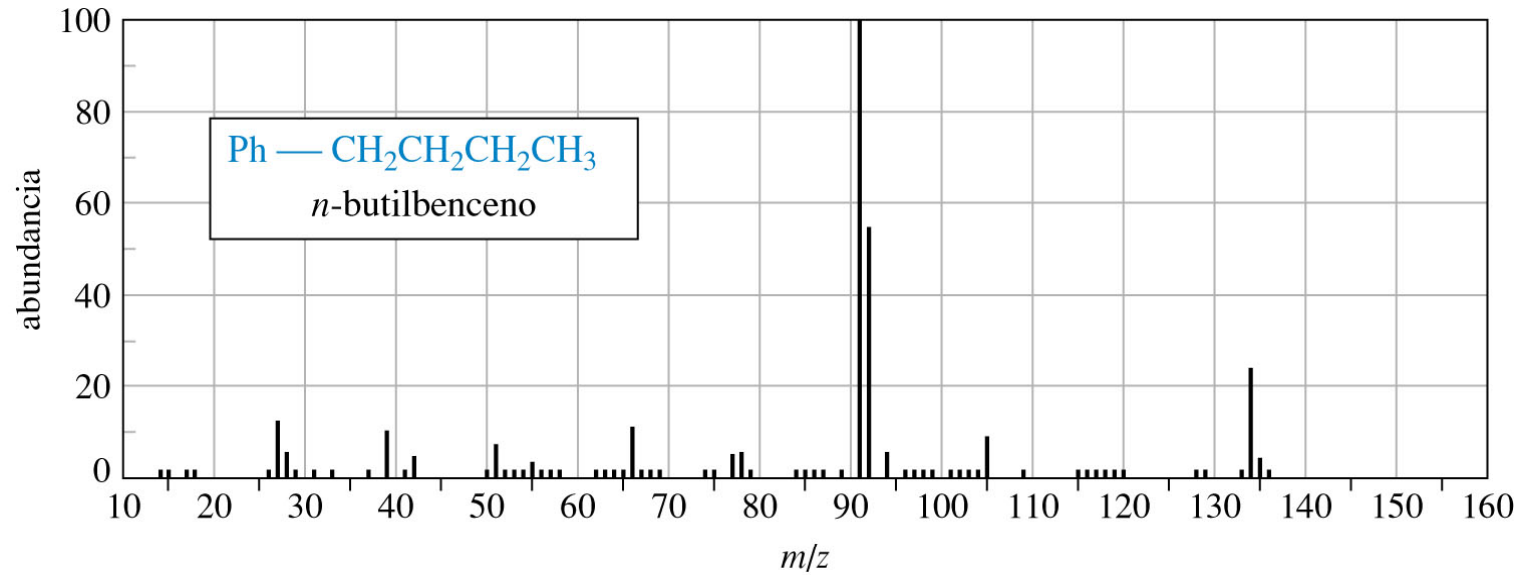
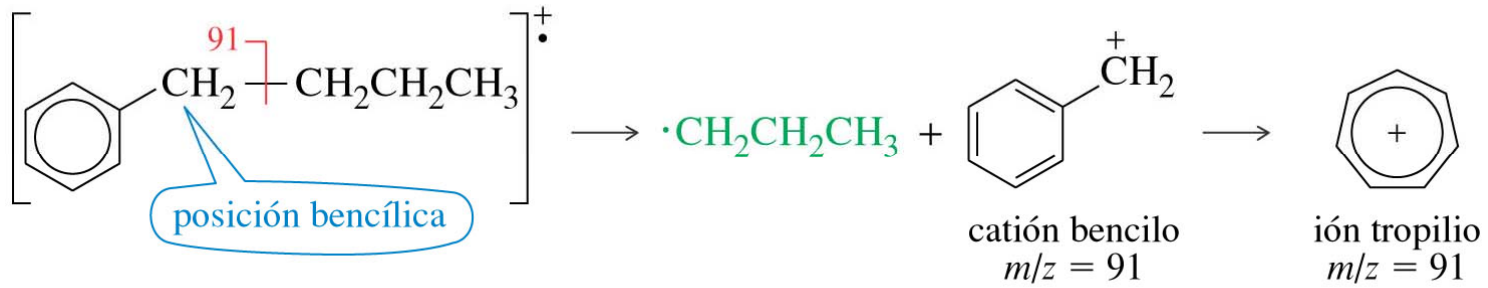
Espectroscopia IR

- La vibración del enlace C=C absorbe a 1600 cm^{-1} .
- En enlace C-H sp^2 vibra justo por encima 3000 cm^{-1} .

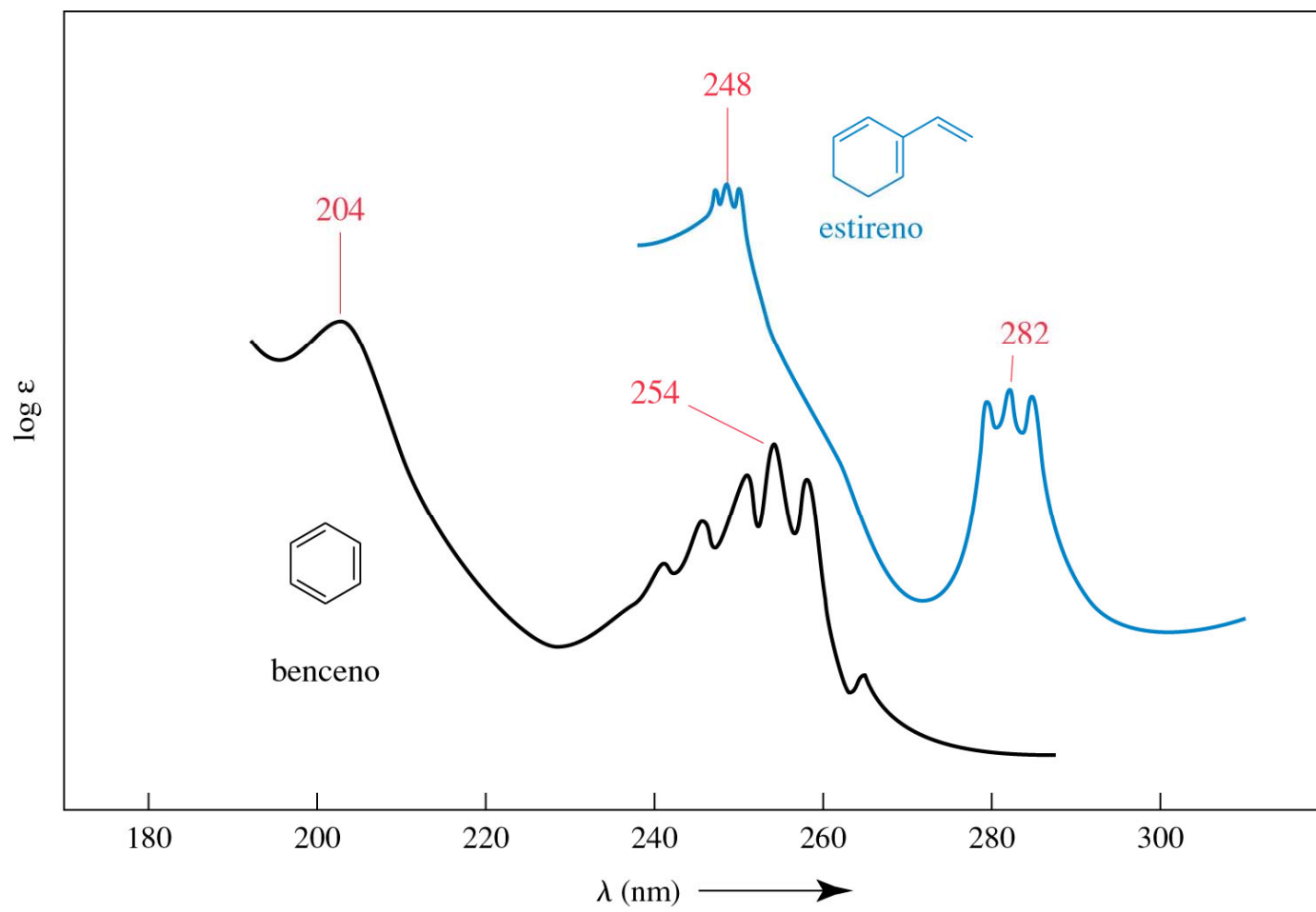
Espectroscopia RMN

- ^1H RMN a $\delta 7\text{-}\delta 8$ para H's de un anillo aromático.
- ^{13}C NMR a $\delta 120\text{-}\delta 150$, similar a carbonos de alquenos.

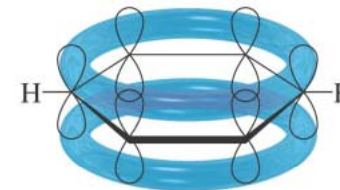
13. Espectrometría de Masas.



13. Espectroscopia UV



Tema 15. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (I)



Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*