

QUÍMICA ORGÁNICA I:

COMPUESTOS AROMÁTICOS:

GENERALIDADES – REACTIVIDAD

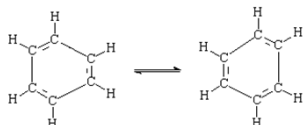
Inicialmente se daba este nombre a sustancias de olor pronunciado como el benzaldehído (almendras, cerezas), tolueno (bálsamo de Tolú), benceno (destilado del carbón, etc.).

Ahora se denomina aromático a una sustancia derivada del benceno y otros derivados de él, consistentes en el ordenamiento de ciclos de alta energía de resonancia, es decir de alta estabilidad.

Se estudiarán dos aspectos de estos compuestos: sus características generales y su reactividad.

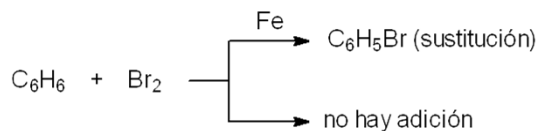


En 1865, Kekulé propuso una estructura ciclohexatriénica en equilibrio consigo misma. Pero el benceno es una molécula hexagonal completamente simétrica.

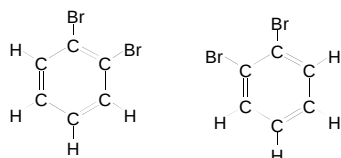
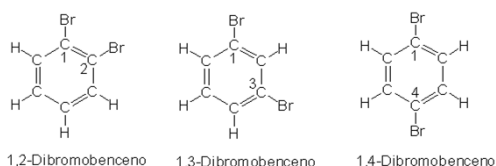


A comienzos del siglo XIX se determinó que la fórmula del benceno era C_6H_6 lo que revelaba una alta insaturación.

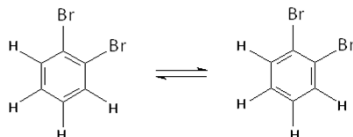
Sin embargo, se observó que en el anillo bencénico no se producen reacciones de adición sino de sustitución.



Al bromar el benceno se forma sólo un bromobenceno. Luego, se supuso que todos los H eran equivalentes.



Por esto, se supuso que en el benceno habían dos estructuras que se interconvertían a través de un rápido equilibrio. Por ello, los "2" dibromo bencenos no podían ser separados.



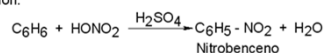
La estructura del benceno se empezó a dilucidar después de varios estudios experimentales.

Estabilidad del anillo bencénico. Reacciones del benceno

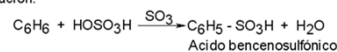
Reactivo	Ciclohexeno da	Benceno da
KMnO ₄ (acuoso, frío, diluido)	Oxidación rápida	No hay reacción
Br ₂ /CCl ₄ (en la oscuridad)	Adición rápida	No hay reacción
HI	Adición rápida	No hay reacción
H ₂ + Ni	Hidrogenación rápida a 25°C, 1.3 atm	Hidrogenación lenta a 100-200°C, 100 atm

REACCIONES DEL BENCENO

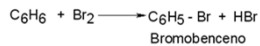
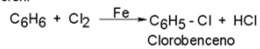
1. Nitración.



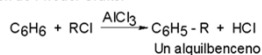
2. Sulfonación.



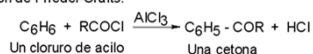
3. Halogenación.



4. Alquilación de Friedel-Crafts.



5. Acilación de Friedel-Crafts.

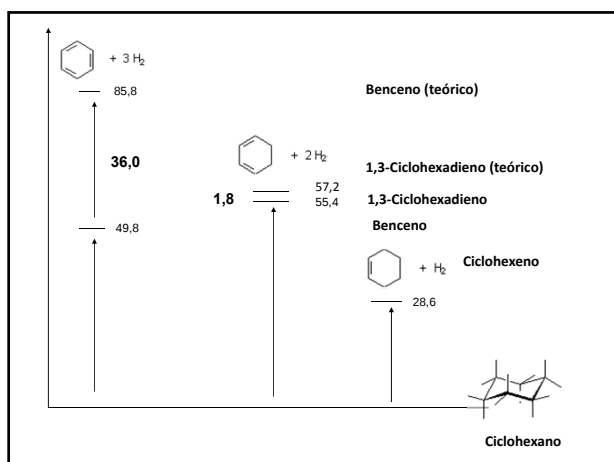


Calores de hidrogenación de cicloalquenos

Compuesto	Producto	ΔH(kcal)
Ciclohexeno	Ciclohexano	- 28,6
1,3-Ciclohexadieno		- 55,4
1,3,5-Ciclohexatrieno		- 49,8

Según la tabla, por cada doble enlace que se hidrogene se deberían desprender 28,6 kcal. Así, para el benceno (tres dobles enlaces), el ΔH debería ser de -85,8 kcal; sin embargo, el valor observado es de -49,8 kcal.

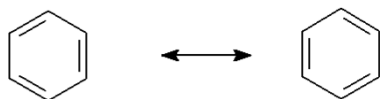
Luego, $85,8 - 49,8 = 36$ kcal menos de lo esperado, lo que equivale a la energía de estabilización o de resonancia.



La diferencia de energía entre el ciclohexeno y el ciclohexadieno (1,8 kcal) se debe al aumento de estabilidad por conjugación. Entonces, el benceno debiera tener una energía de estabilización similar o un poco mayor.

Por lo tanto la gran diferencia de energía observada (36 kcal) no puede deberse sólo a conjugación.

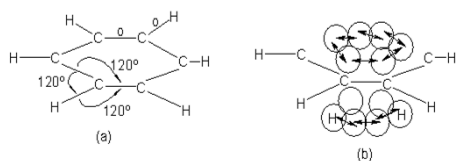
El benceno se puede representar mejor como lo que se llama un **híbrido en resonancia** de dos estructuras de Kekulé equivalentes.



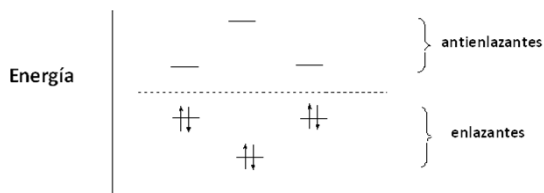
Espectroscópicamente, se ha determinado que:

a) Todos los enlaces C – C tienen la misma longitud (1,39 Å) que es intermedia entre un enlace simple (1,54 Å) y uno doble (1,34 Å).

b) Todos los ángulos de enlace C – C – C son de 120°.



Todos los carbonos están hibridizados sp^2 (plano), luego la estructura básica del benceno considera un anillo plano de 6 átomos de carbono. En cada uno de ellos hay un orbital p . Como la distancia entre C y C es la misma y pequeña (1,39 Å), los orbitales p pueden superponerse efectivamente formando una nube electrónica homogénea.

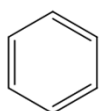


Compuestos aromáticos, antiaromáticos y no aromáticos

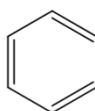
Los **compuestos aromáticos** son aquellos que poseen las siguientes características:

1. Estructura cíclica, conteniendo enlaces π conjugados.
2. Cada átomo del anillo tiene un orbital p no hibridado (los átomos del anillo generalmente tienen hibridación sp^2 , ocasionalmente hibridación sp).
3. Los orbitales p no hibridados se solapan para formar un anillo continuo de orbitales paralelos.
4. La deslocalización de los electrones π en el anillo debe disminuir la energía electrónica.

Un **compuesto antiaromático** es aquel que sigue las tres primeras características, pero la deslocalización de los electrones π en el anillo aumenta la energía electrónica.



más estable (aromático)



menos estable

Un compuesto cíclico que no tiene un anillo continuo formado por el solapamiento de orbitales p no puede ser ni aromático ni antiaromático, y se denomina **no aromático** o alifático. Su energía electrónica es similar a la de su homólogo de cadena abierta.

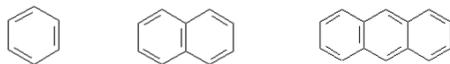
Ejemplo, el 1,3-ciclohexadieno tiene prácticamente la misma estabilidad que el (Z,Z)-2,4-hexadieno.



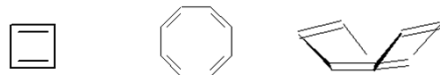
Aromaticidad: Regla de Hückel

En 1931, E. Hückel, mediante cálculos teóricos, estableció que los anillos **monocíclicos planos** que tienen $(4n + 2)$ electrones π poseen una alta estabilidad termodinámica (alta energía de resonancia). Esta propiedad se denomina **aromaticidad**.

Aromáticos (6, 10, 14 electrones π)



No aromáticos (4, 8, electrones π , etc.)

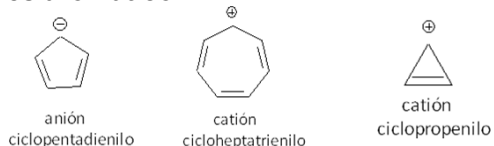


Algunos ciclos a pesar de cumplir con la regla de Hückel $(4n + 2)$ electrones π , **no son aromáticos porque no son planos**.



Los H señalados impiden la **coplanaridad del anillo**, por lo tanto los orbitales p no son paralelos, por lo tanto **no se superponen** con eficiencia y la molécula aumenta su energía. El naftaleno (a la derecha) no presenta ese problema y es de alta estabilidad.

Iones aromáticos



¿Por qué son aromáticos estos iones?

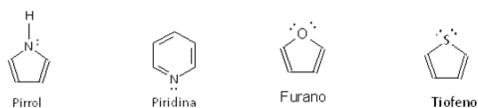
Todos tienen $(4n + 2)$ electrones π **conjugados en un ciclo**, lo que implica **máxima superposición** de sus orbitales **p**.

La **conjugación** es **requisito** indispensable para la condición de aromático. Un anillo puede tener $(4n + 2)$ electrones π y **no ser aromático** porque la **conjugación** está interrumpida.

Iones no aromáticos



Heterocíclicos aromáticos



Pirrol y piridina



El **pirrol** es aromático porque utiliza el **par de electrones no compartidos** sobre el N para completar **6 electrones** en la nube π ; en cambio, la **piridina** no los necesita ya que en cada orbital **p** tiene un electrón (6 en total).

Los compuestos de carácter **aromático** pueden dividirse en **bencenoides** y **no bencenoides**.

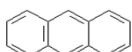
a) bencenoides



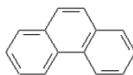
Benceno



Naftaleno

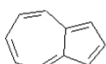


Antraceno



Fenantreno

b) No bencenoides



Azuleno



Piridina



Firrol



anión
ciclopentadienilo



catión
cicloheptatrienilo

Nomenclatura

a) Nombres triviales



Tolueno



Fenol



Anilina



Ácido benzoico

b) Sistemática, nombrando el (los) radical (es) presente(s) y agregando la palabra **benceno.**



metilbenceno

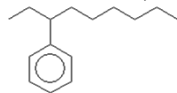


etilbenceno



bromobenceno

c) Como sustituyente (si el largo de la cadena es mayor de 6 átomos de carbono).



3-fenilnonano



(n)-propilbenceno

d) Nomenclatura *orto* (o), *meta* (m) y *para* (p) sólo para derivados bencénicos disustituídos.



o-dimetilbenceno
1,2-dimetilbenceno

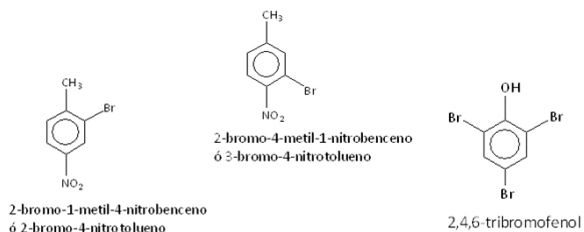


m-dimetilbenceno
1,3-dimetilbenceno



p-dimetilbenceno
1,4-dimetilbenceno

e) Más de dos sustituyentes. Se nombran por orden alfabético dándole la menor numeración a los sustituyentes presentes, o en base a un compuesto aromático de nombre trivial.



Teoría de la sustitución electrofílica aromática

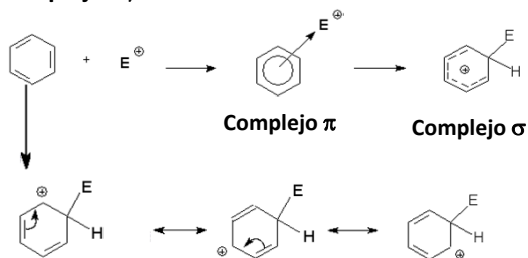
El benceno, a pesar de su alta insaturación, no da reacciones de adición sino de sustitución.

En este tipo de reacciones se produce la sustitución de una especie electrofílica unida al anillo aromático por otra especie similar.

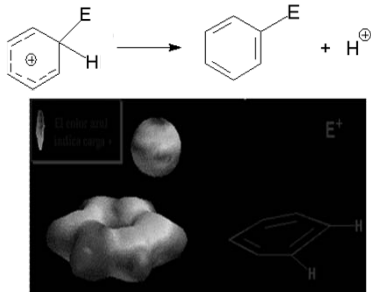
El electrófilo que se desplaza (electrófugo) comúnmente es H^+ .

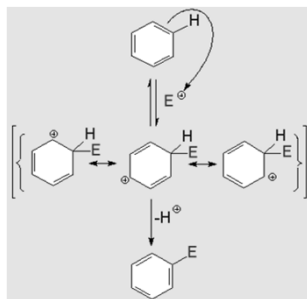
Se ocupan varios electrófilos reactivos como Br^+ ; SO_3 ; NO_2^+ y constituye una ruta importante para la síntesis de muchos derivados aromáticos.

El mecanismo de esta reacción involucra dos etapas: en la primera etapa (lenta) el electrófilo atacante se une al anillo formando rápida y reversiblemente un **complejo π** que posteriormente se reordena a un catión ciclohexadienilo (**complejo σ**).



En la segunda etapa (rápida) se pierde el **electrófugo** (**electrófilo saliente**) del mismo carbono que sufrió el ataque del electrófilo reactivo regenerando el sistema aromático conjugado.





El carbono del benceno se rehibrida de sp^2 inicial a sp^3 en el intermedio. Éste, aunque de mayor contenido energético que reactantes y productos, tiene una cierta estabilidad porque la carga positiva se deslocaliza. La pérdida de un protón regenera el anillo aromático. El protón es captado por el contraión negativo de E^+ .

El diagrama de energía de la reacción es el siguiente:

