

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Unidad Académica Profesional Tianguistenco

Programa educativo:
Ingeniería en Plásticos

Unidad de Aprendizaje: Química Orgánica

Unidad 2. Hidrocarburos

Por:
M. en C. Isaias Alcalde Segundo

Mayo de 2015

CLASIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS



2.1 HIDROCARBUROS ALIFATICOS

2.1.1 ALCANOS

PROPIEDADES FISICAS DE ALCANOS

- a) Punto de ebullición
- b) Punto de fusión
- c) Solubilidad

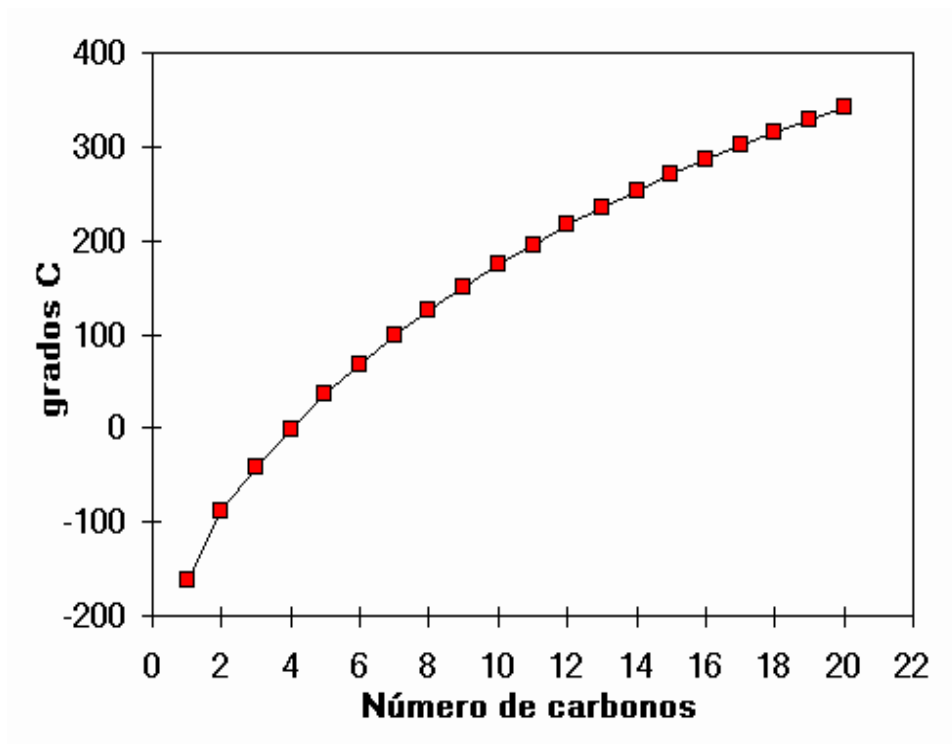
a).- Punto de ebullición

El metano, el etano, el propano y el butano son gases a temperatura ambiente. Los alcanos no ramificados del pentano (C₅H₁₂) al heptadecano (C₁₇H₃₆) son líquidos, mientras los homólogos superiores son sólidos.

¿Encuentras alguna pauta de comportamiento en los puntos de ebullición de los alcanos?

Alcano	Punto de ebullición (°C)
Metano	-161.5
Etano	-88.6
Propano	-42.1
Butano	-0.5
Pentano	36.1
Hexano	68.7
Heptano	98.4
Octano	125.7
Nonano	158.8
Decano	174.1
Heptadecano	303
Eicosano	343

PUNTO DE EBULLICION DE ALCANOS NO RAMIFICADOS



El punto de ebullición aumenta con el tamaño del alcano porque las fuerzas intramoleculares atractivas (**fuerzas de van der Waals y de London**) son más efectivas cuanto mayor es la superficie de la molécula.

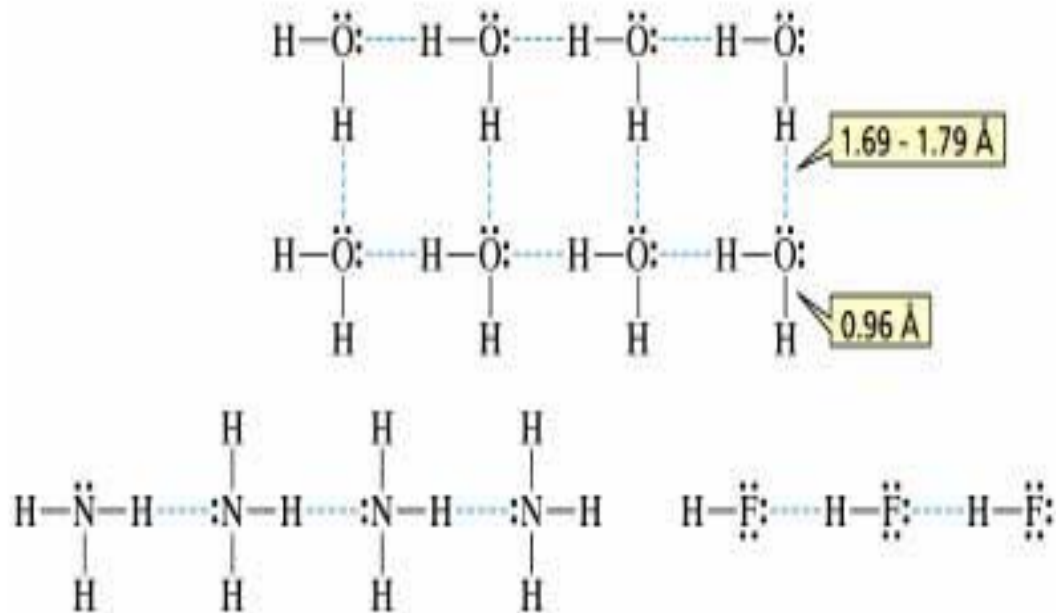
Puntos de ebullición de los isómeros del pentano

Isómeros C_5H_{12}	Puntos de ebullición
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	36.1
$CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	27.8
$CH_3-\underset{\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}}{C}-CH_3$	9.5

Comparación de puntos de ebullición (°C)

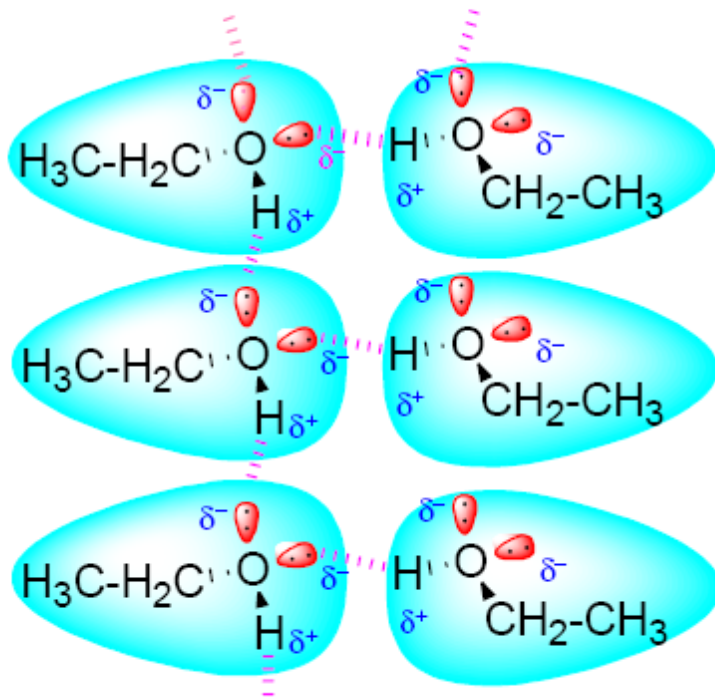
Alcanos	Éteres	Alcoholes	Aminas
CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ NH ₂
-42.1	-23.7	78	16.6

Interacciones por puente de hidrógeno en la molécula de H₂O, NH₃ y HF

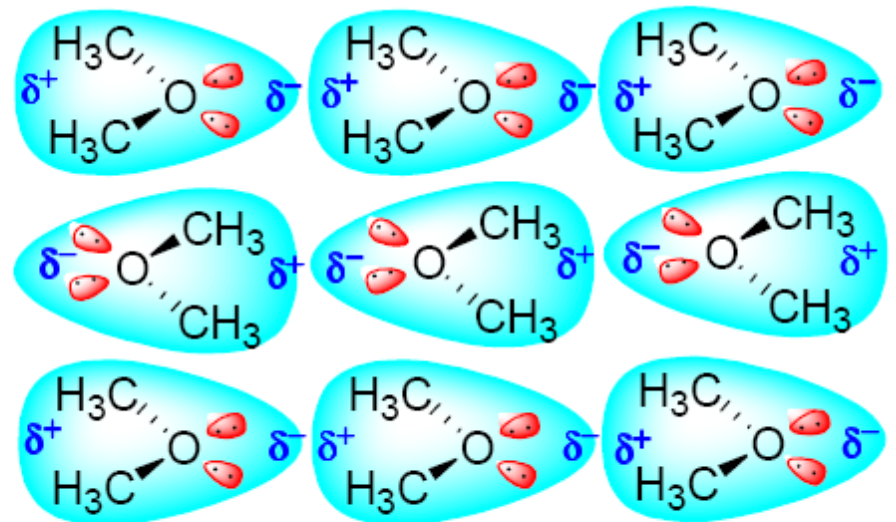


Interacciones de moléculas

Interacciones por puente de hidrógeno en el etanol



Interacciones dipolo-dipolo en el dimetil éter

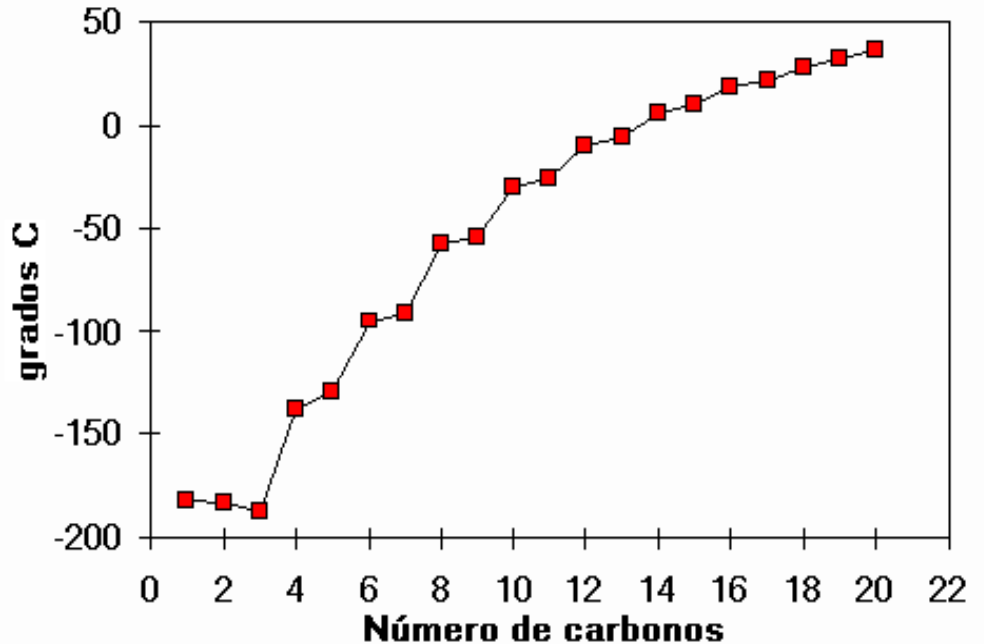


b).- Punto de fusión

El punto de fusión también aumenta con el tamaño del alcano por la misma razón.

El factor determinante del punto de fusión es el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina: cuanto mejor se ajusten al cristal mayor será la energía necesaria para romper la red y, por tanto, mayor será el punto de fusión.

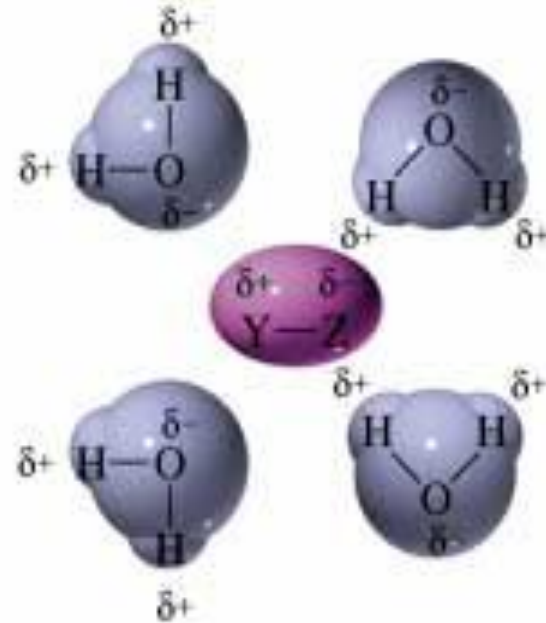
Los alcanos con número de carbonos impar se empaquetan peor en la estructura cristalina y poseen puntos de ebullición un poco menores de lo esperado.



c).- Solubilidad

Los compuestos polares se disuelven en disolventes polares y los compuestos no polares se disuelven en disolventes no polares.

“lo semejante disuelve lo semejante”



Solvatación de un compuesto polar por el agua

Solubilidades de éteres en agua

Compuesto	Solubilidad
CH ₃ -O-CH ₃	Soluble
CH ₃ -O-CH ₂ CH ₃	Soluble
CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	Ligeramente soluble (10 g/100 g de H ₂ O)
CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Casi insoluble (1.0 g/100 g de H ₂ O)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Insoluble (0.25 g/100 g de H ₂ O)

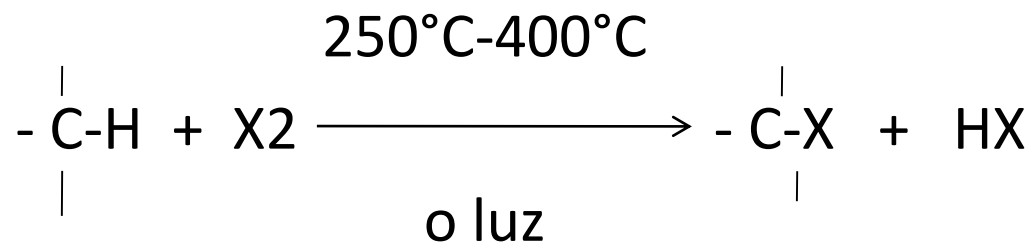
PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALCANOS

(Reacciones de los alcanos)

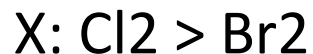
- a) Halogenación
- b) Combustión
- c) Pirolisis

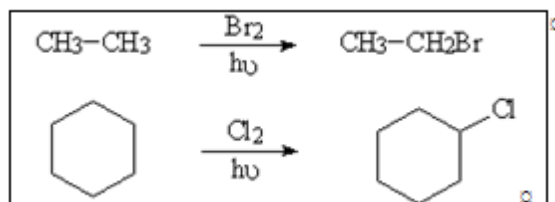
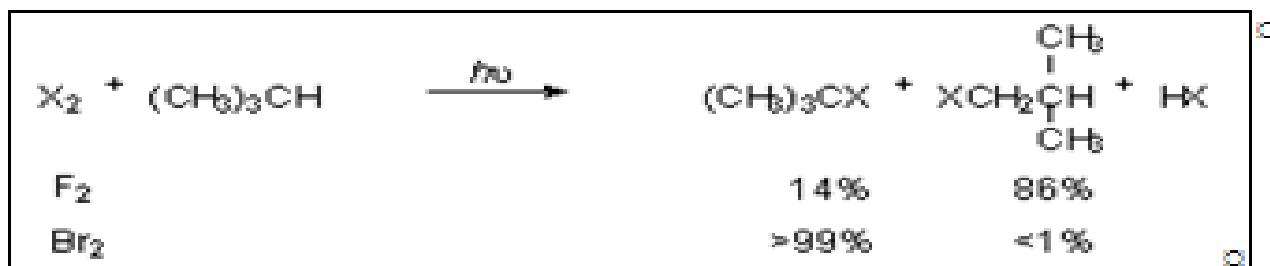
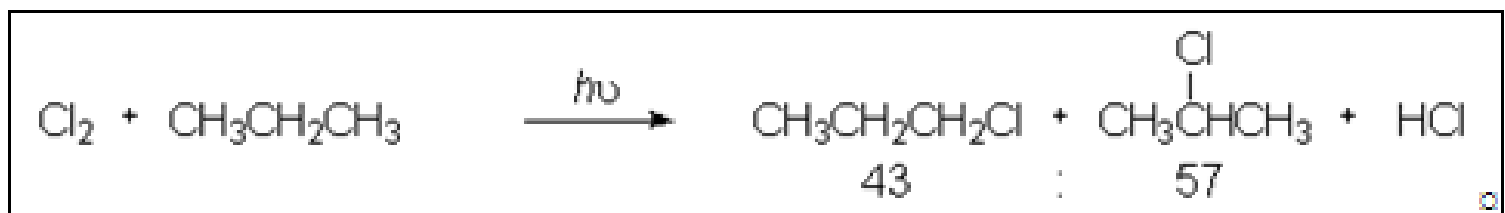
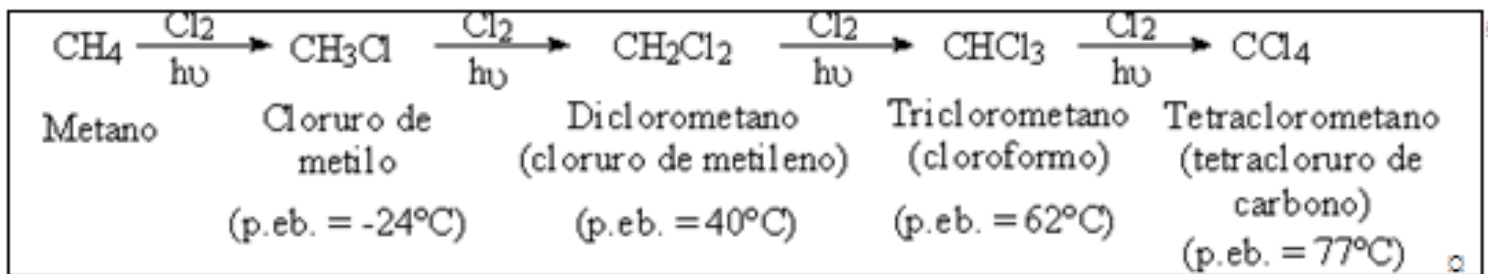
a) Halogenación

La reacción se produce en presencia de luz o bien a altas temperaturas (250°C-400°C).

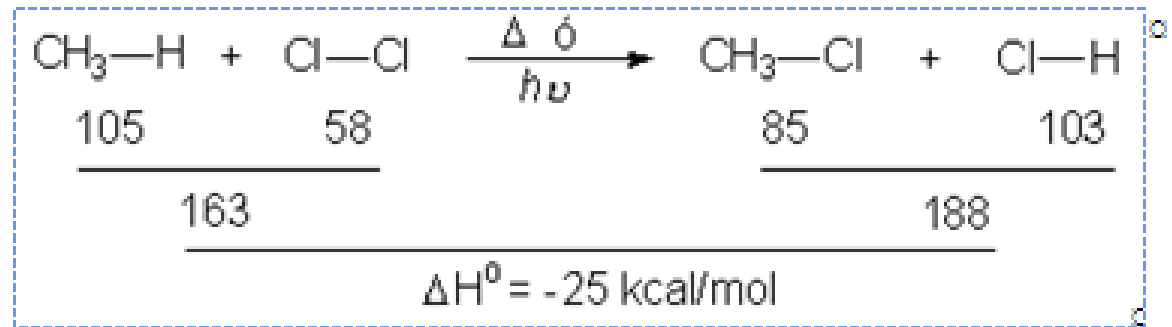


Reactividad





El balance energético es favorable:†



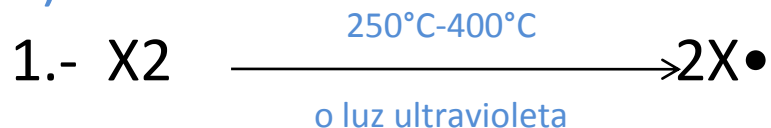
†

El mecanismo por el cual se produce esta reacción se denomina de **radicales libres** y consta de 3 etapa.

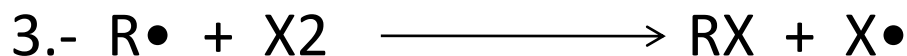
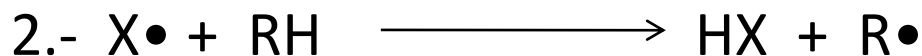
- a) Iniciación
- b) Propagación, y
- c) Terminación.

Mecanismos de la halogenación

a) Iniciación

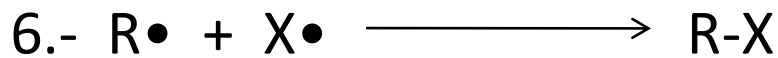
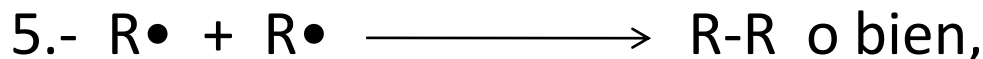
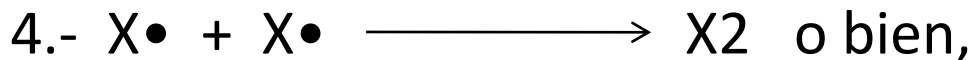


b) Propagación



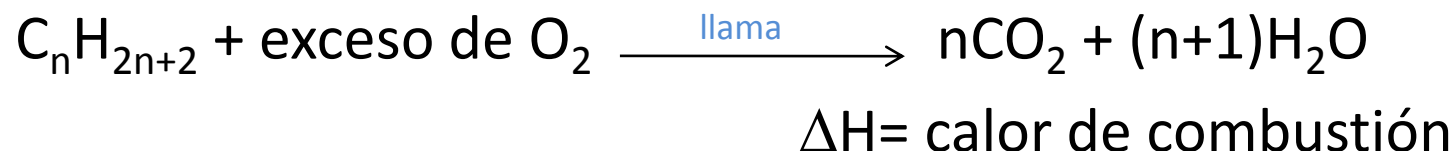
luego (2), (3), (2),(3), etc. hasta que finalmente se interrumpa la cadena.

c) Terminación

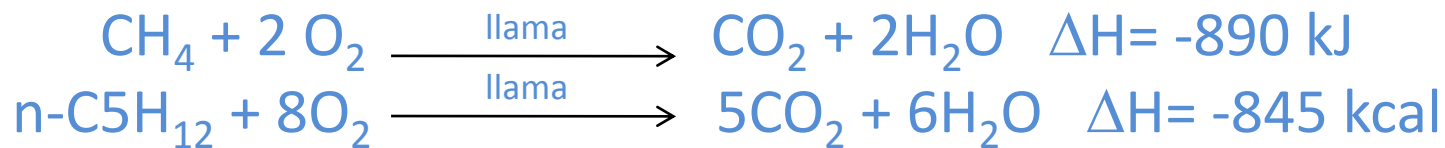


b) Combustión

En condiciones adecuadas los alcanos reaccionan con oxígeno. Los productos que se forman son dióxido de carbono y agua y se libera una gran cantidad de calor.



Cuando la proporción de oxígeno es baja se produce una combustión incompleta y se forman otras sustancias como CO y C (hollín).



CALORES DE COMBUSTIÓN DE ALGUNOS ALCANOS

Compuesto	Nombre	ΔH°_{comb} (kcal/mol)
$\text{CH}_{4(g)}$	metano	-212.8
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	etano	-372.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(g)$	propano	-530.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(g)$	butano	-687.4
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}(g)$	2-metilpropano	-685.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3(l)$	hexano	-995.0
$(\text{CH}_2)_6$	ciclohexano	-936.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(g)$	etanol	-336.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)}$	azucar de caña	-1348.2

c) Pirolisis (cracking)

Consiste en calentar la mezcla de hidrocarburos de gran masa molar hasta provocar su ruptura. Para trabajar a menores temperaturas se usan catalizadores (bentonitas).



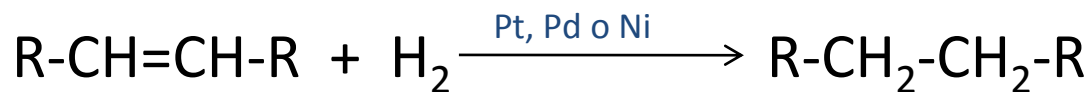
SÍNTESIS DE ALCANOS

- a) Hidrogenación de alquenos
- b) Reducción de halogenuros de alquilo
- c) Síntesis de Wurtz

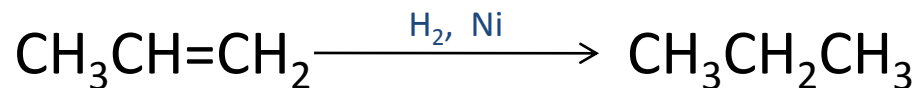
a) Hidrogenación de alquenos

Consiste un método de síntesis muy importante, se realiza con catalizadores de platino o paladio a temperatura ambiente y presión normal.

El níquel menos reactivo como catalizador, requiere el empleo de temperaturas más elevadas (100°C-150°) y presiones de 70 atms.

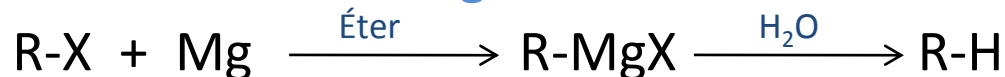


Ejemplo

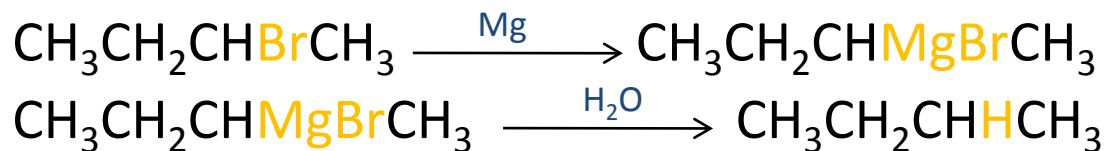


b) Reducción de halogenuros de alquilo

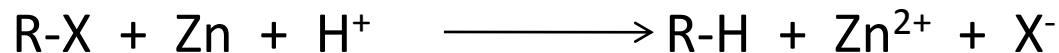
- Hidrólisis de reactivos de Grignard



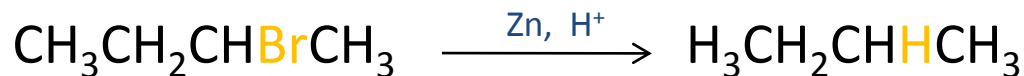
Ejm.



- Reducción con metal y ácido

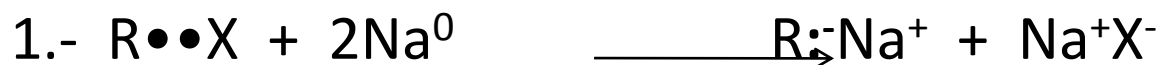
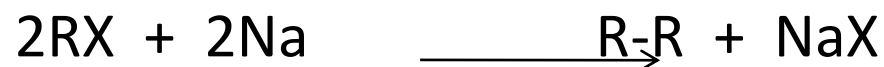


Ejm.



c) Síntesis de Wurtz

En esta reacción se pone en contacto sodio metálico con una solución diluida de halogenuro de alquilo.



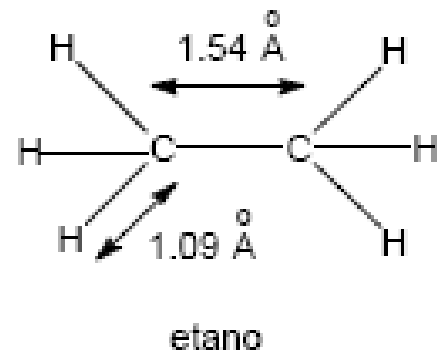
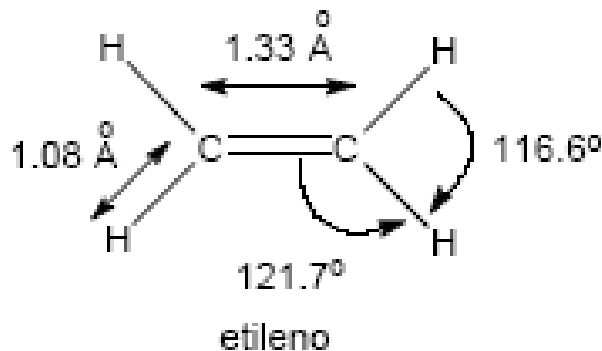
Esta síntesis permite obtener alcanos par.

HIDROCARBUROS ALIFATICOS

2.1.2 ALQUENOS

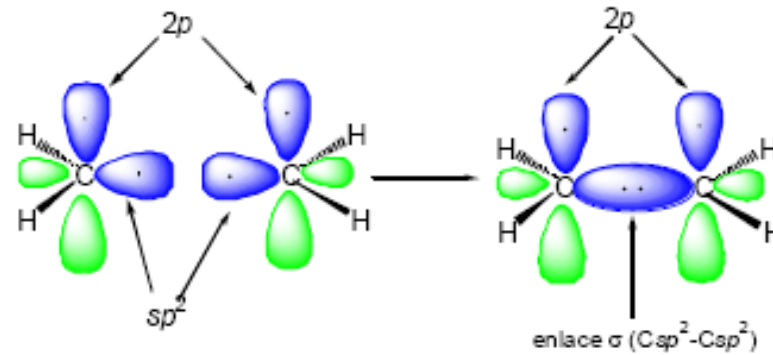
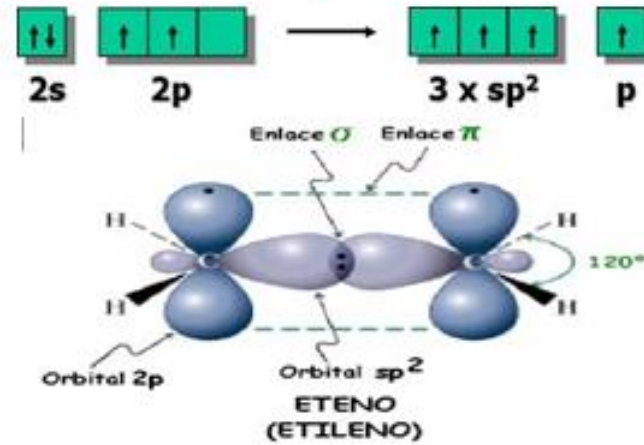
ALQUENOS

Los alquenos son hidrocarburos con enlaces dobles carbono-carbono. Se les denomina también **olefinas**. El alqueno más simple es el etileno cuya fórmula molecular es C_2H_4 .



HIBRIDACIONES DE LOS ALQUENOS

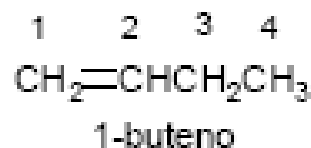
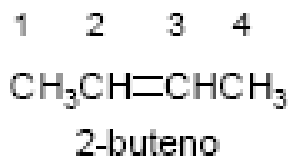
(Tres regiones de densidad electrónica alrededor del C)



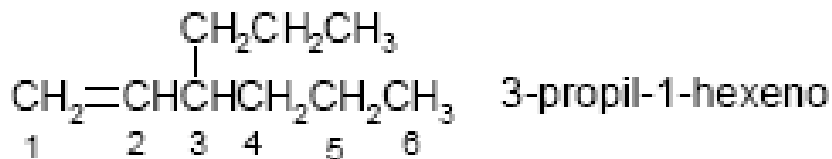
NOMENCLATURA DE LOS ALQUENOS

Para los alquenos más sencillos se emplean casi siempre los nombres vulgares *etileno*, *propileno* e *isobutileno*. Para nombrar sistemáticamente a los alquenos hay que seguir una serie de reglas que se indican a continuación.

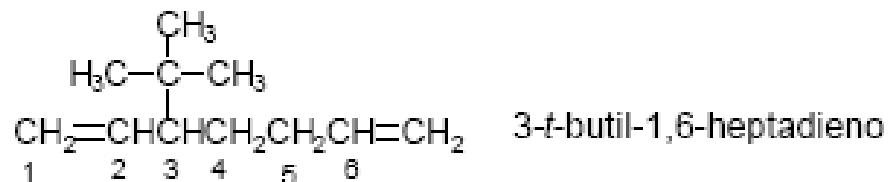
1. Seleccionar la cadena principal de carbono más larga que contenga el doble enlace (o el mayor número de dobles enlaces). El nombre fundamental del alqueno se generará cambiando la terminación *-ano*, correspondiente al alcano con el mismo número de carbonos, por la terminación *-eno* (*propeno*, *buteno*, *octeno*, *ciclohexeno*, etc).
2. Numerar la cadena principal empezando por el extremo más próximo al doble enlace, e indicar la posición del doble enlace por el número que corresponda al primer carbono del mismo (1-penteno, 2-penteno, etc).



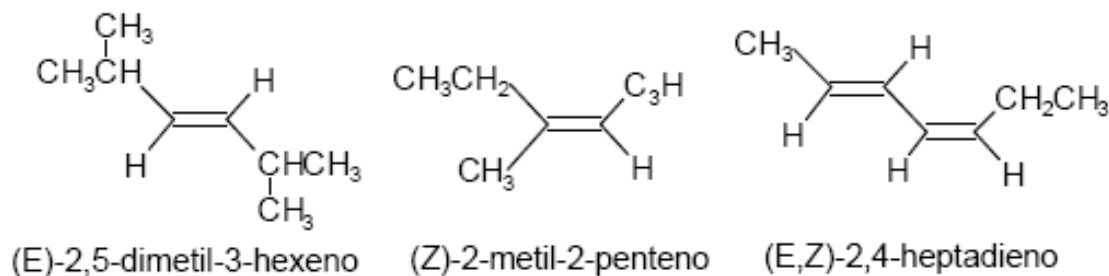
3. Indicar el número de grupos alquilo y su posición de unión a la cadena principal.



4. Si el compuesto tiene dos enlaces dobles será un dieno. Un trieno contiene tres enlaces dobles, un tetraeno cuatro, etc. En alquenos que contienen más de un doble enlace la cadena principal es la que contiene el mayor número de enlaces dobles. La numeración de la cadena se efectúa de manera que a los enlaces dobles se les asigne los localizadores mas bajos posibles.

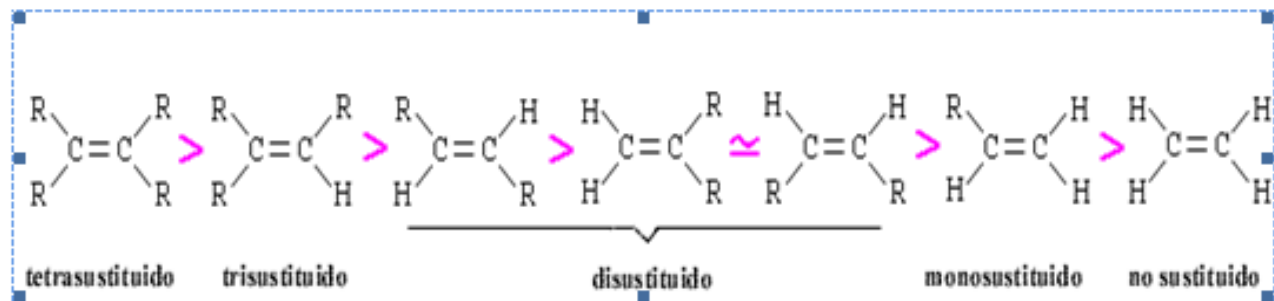


5. Para alquenos con isomería *cis-trans*. Hay que determinar cuál de los dos grupos unidos a cada átomo de carbono del doble enlace tiene prioridad según la convención de Cahn-Ingold-Prelog. A la configuración en la que los dos grupos de mayor prioridad están del mismo lado del plano de referencia se le asigna el símbolo Z (del alemán *zusammen*). A la configuración en la que los dos grupos están en lados opuestos del plano de referencia se le denomina E (del alemán *entgegen*).

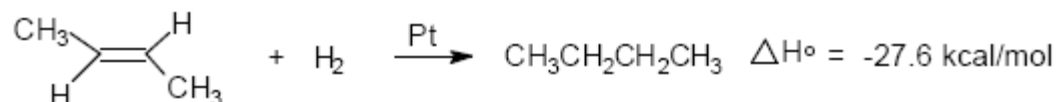
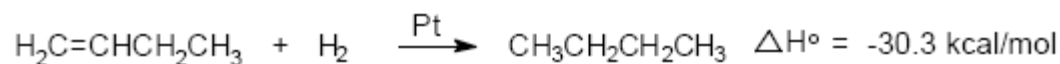


PROPIEDADES FISICAS

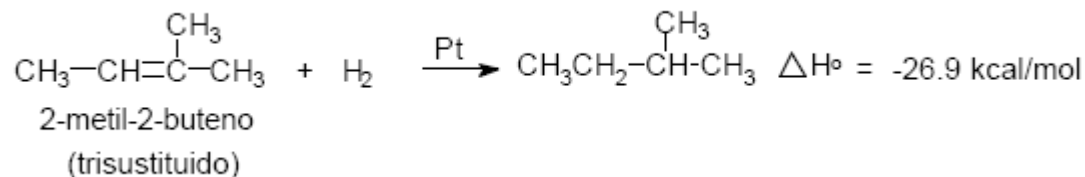
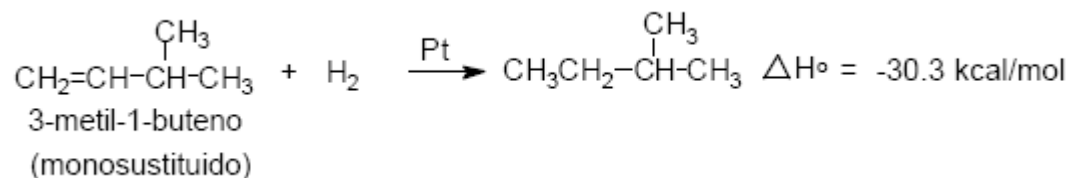
- **Punto de ebullición.** Los alquenos menores de cuatro carbono (C_4H_8), son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los puntos de ebullición de los **alquenos no ramificados aumentan al aumentar la longitud de la cadena**. Para los **isómeros**, el que tenga la **cadena más ramificada** tendrá un **punto de ebullición más bajo**.
- **Solubilidad.** Los alquenos son casi totalmente insolubles en agua debido a su baja polaridad y a su incapacidad para formar enlaces con el hidrógeno.
- **Estabilidad.** Cuanto **mayor es el número de grupos alquilo enlazados a los carbonos del doble enlace (más sustituido esté el doble enlace) mayor será la estabilidad del alqueno**.



Ejemplo



- La diferencia de estabilidad entre el 1-buteno y el (E)-2-buteno es la diferencia entre sus calores de hidrogenación, por tanto el (E)-2-buteno es 2.7 kcal/mol más estable que el 1-buteno.



- La hidrogenación del 3-metil-1-buteno desprende 30.3 kcal/mol y la del 2-metil-2-buteno 26.9 kcal/mol. Por tanto, el alqueno trisustituido es más estable en 3.4 kcal/mol que el monosustituido.

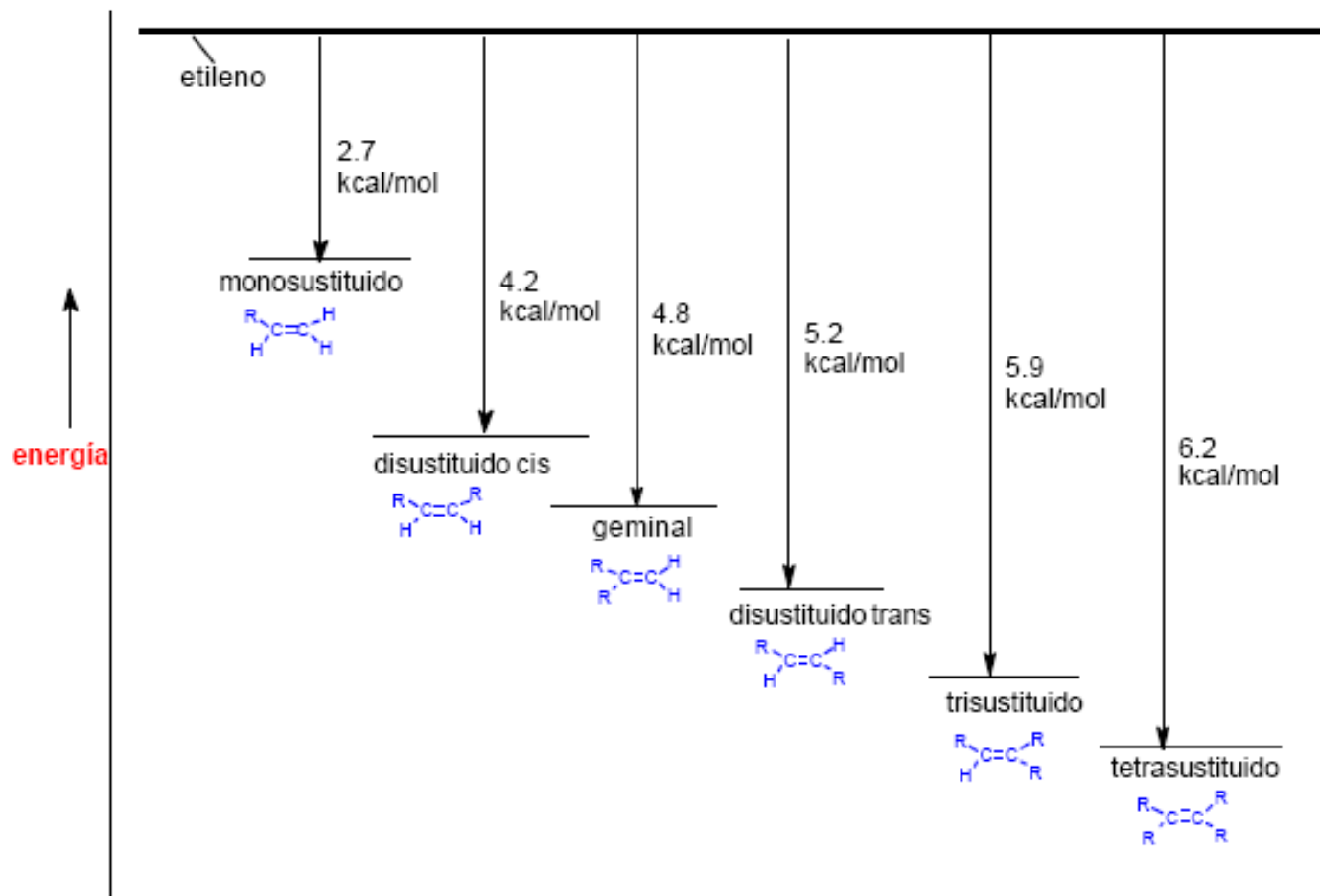
La conclusión más importante que se desprende de los calores de hidrogenación de los alquenos es que:

Los dobles enlaces más estables son aquellos que tienen el mayor número de grupos alquilo como sustituyentes.

Estabilidades de los alquenos según su grado de sustitución

alqueno	grado de sustitución	calor de hidrogenación
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etileno	32.8 kcal/mol
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	monosustituido	30.1 kcal/mol
<i>cis</i> $\text{RCH}=\text{CHR}$	disustituido	28.6 kcal/mol
geminal $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	disustituido	28 kcal/mol
<i>trans</i> $\text{RCH}=\text{CHR}$	disustituido	27.6 kcal/mol
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	trisustituido	26.9 kcal/mol
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	tetrasustituido	26.6 kcal/mol

Estabilidades relativas de los alquenos en comparación con el etileno

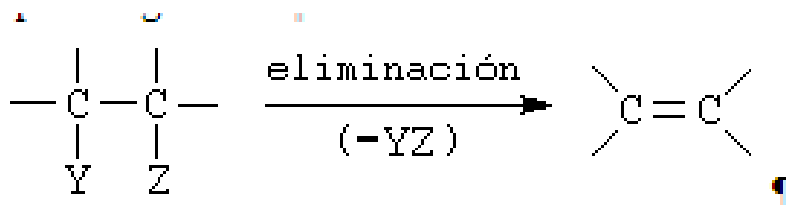


SINTESIS DE ALQUENOS

Los métodos más utilizados para la síntesis de los alquenos son:

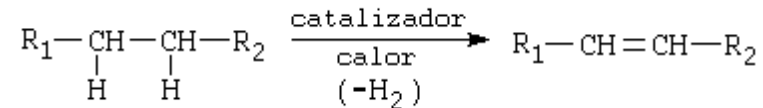
- a) deshidrogenación,
- b) deshalogenación,
- c) deshidratación y**
- d) deshidrohalogenación.**

Todos ellos se basan en reacciones de **eliminación** que siguen el siguiente esquema general:

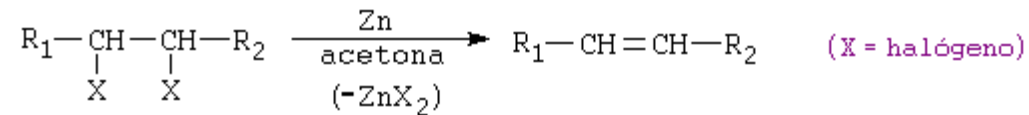


SINTESIS DE ALQUENOS

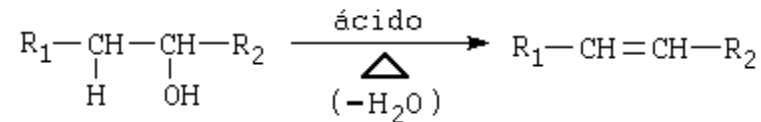
a) Deshidrogenación



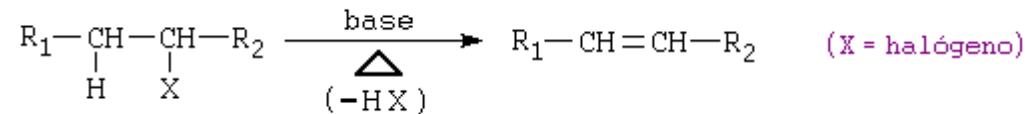
b) Deshalogenación



c) Deshidratación



d) Deshidrohalogenación.

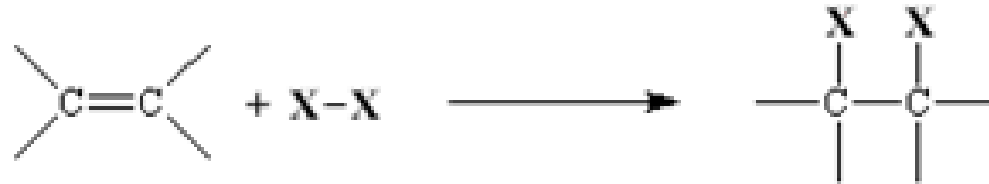


- Mediante la **deshidratación y la deshidrohalogenación** se puede obtener más de un producto. Para determinar cual será el mayoritario se utiliza la **regla de Saytzeff**: "Cuando se produce una deshidratación o una deshidrohalogenación el **doble enlace se produce preferentemente hacia el C más sustituido**".
- No todas las reacciones de deshidrohalogenación siguen la regla de Saytzeff. **Cuando se utiliza una base muy voluminosa (tBuONa, LDA) siguen la regla de Hoffman, el doble enlace se produce preferentemente hacia el C menos sustituido.**

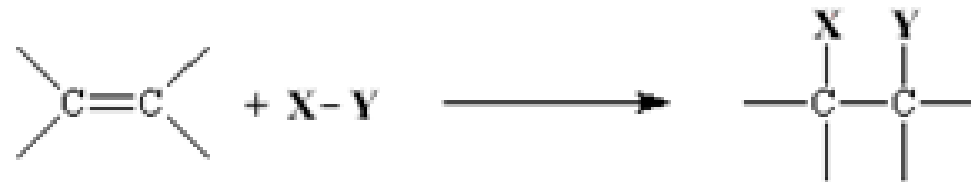
Reacciones de los alquenos

Las reacciones más comunes de los alquenos son las **reacciones de adición**.

- En la adición puede intervenir un **agente simétrico**:



- o un **agente asimétrico**:

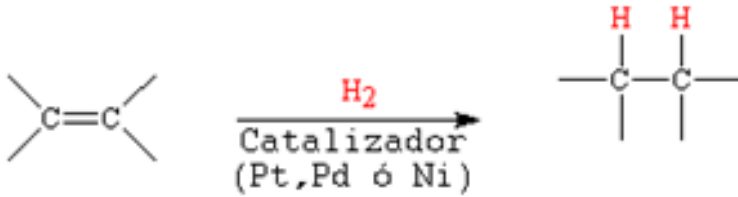
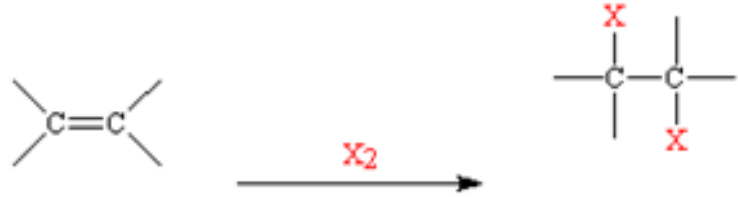
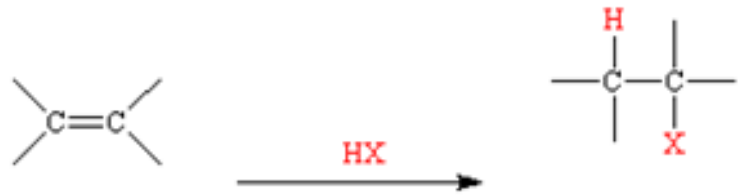



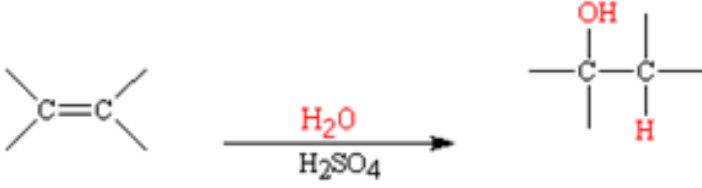
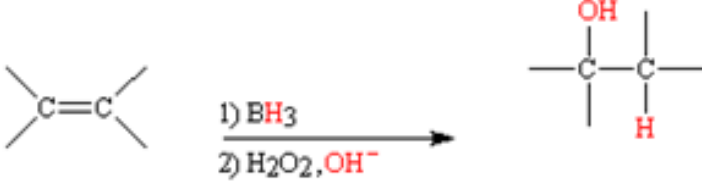
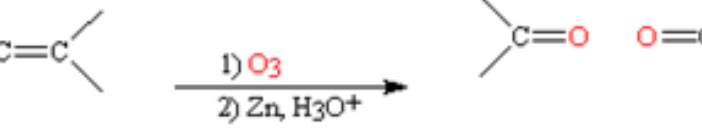
Cuando el agente asimétrico es un **haluro de hidrógeno** la adición cumple la **regla de Markovnikov**: "El halógeno se **adiciona al átomo de carbono menos hidrogenado**", o lo que es lo mismo "el hidrógeno se **adiciona al carbono más hidrogenado**".

- ***El protón se adiciona al doble enlace de un alqueno enlazándose al carbono del doble enlace que contenga mayor número de átomos de hidrógeno.***

La **excepción** ocurre en la adición del **bromuro de hidrógeno en presencia de peróxidos**, en este caso la reacción se produce de forma **antimarkovnikov**.

Tipo de reacciones en los alquenos

Tipo	Reacción
Hidrogenación catalítica	
<u>Halogenación</u> (X = Cl, Br)	
<u>Hidrohalogenación</u> (X = Cl, Br, I) (<u>markovnikov</u>)	

Tipo	Reacción
Adición de HBr con peróxidos (antimarkovnikov)	 <p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \xrightarrow[\text{Peróxidos}]{\text{HBr}} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{---C---} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array}$ </p>
Hidratación (markovnikov)	 <p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---C---} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array}$ </p>
Hidroboración-oxidación (antimarkovnikov)	 <p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{1) \text{BH}_3} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---C---} \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array}$ </p>
Ozonólisis	 <p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \xrightarrow[2) \text{Zn, H}_3\text{O}^+]{1) \text{O}_3} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$ </p>

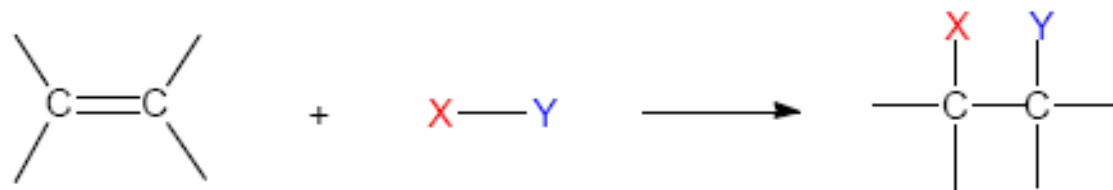
Tipo	Reacción
Tratamiento con KMnO_4 en caliente (1)	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4 \text{ conc. } \Delta}$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Tratamiento con KMnO_4 en caliente (2)	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4 \text{ conc. } \Delta}$ $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Tratamiento con KMnO_4 en caliente (3)	$\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4 \text{ conc. } \Delta}$ $\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$

Tipo	Reacción
Tratamiento con KMnO_4 en caliente (4)	$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4 \text{ conc. } \Delta} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array} $
Tratamiento con KMnO_4 en caliente (5)	$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \qquad \text{R}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \qquad \text{R}_4 \end{array} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4 \text{ conc. } \Delta} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_3-\text{C}-\text{R}_4 \end{array} $
<u>Epoxidación</u>	$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \qquad \text{R}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \qquad \text{R}_4 \end{array} \xrightarrow[\text{(perácido)}]{\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{H}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \qquad \text{R}_3 \\ \text{R}_2 \qquad \text{R}_4 \end{array} $

REACCIONES DE LOS ALQUENOS

(adiciones electrófilicas al doble enlace)

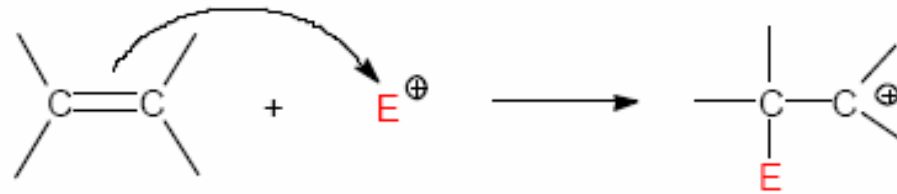
El enlace σ C-C es más estable que el enlace π es de esperar que los alquenos reaccionen de modo que el enlace π se transforme en un enlace σ .



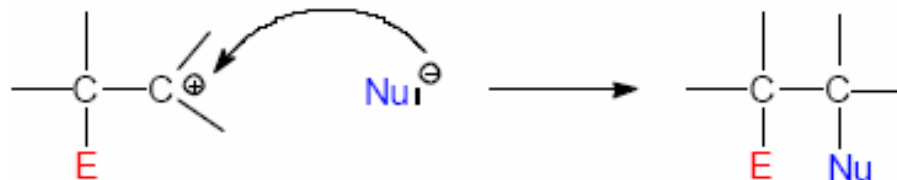
reacción general de adición al doble enlace

Mecanismo general de la adición a alquenos

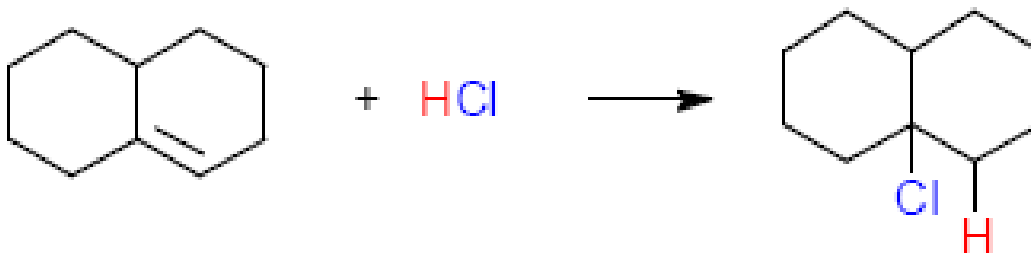
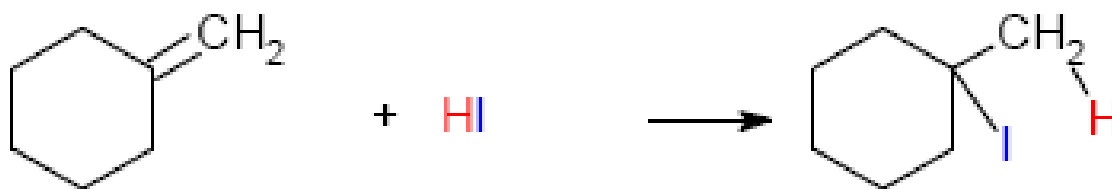
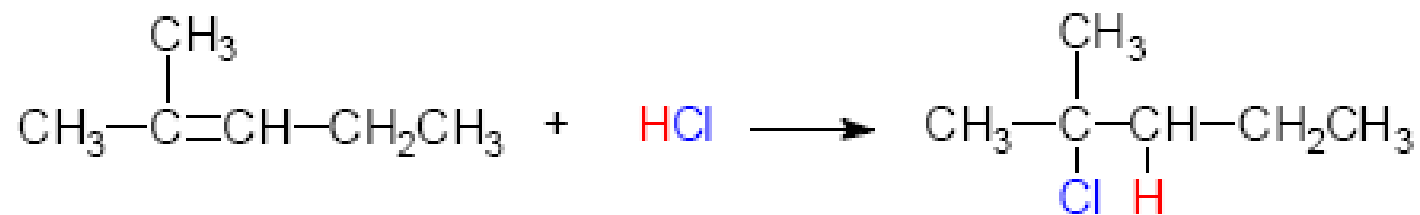
Paso 1: ataque del enlace π al electrófilo



Paso 2: ataque del nucleófilo al carbocatión

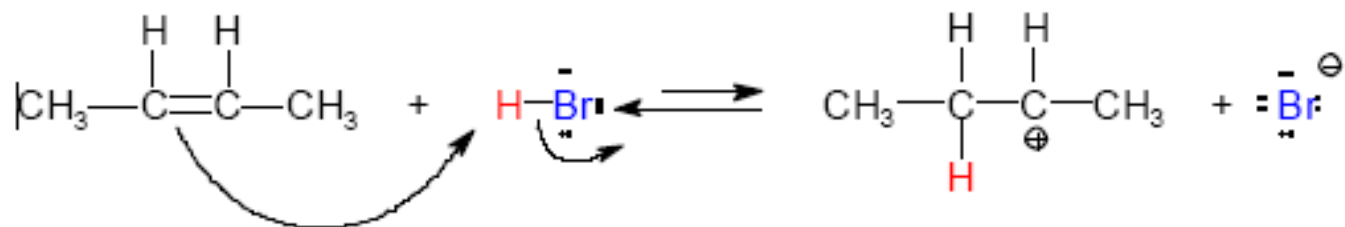


Adición de hidrácidos (H-X)

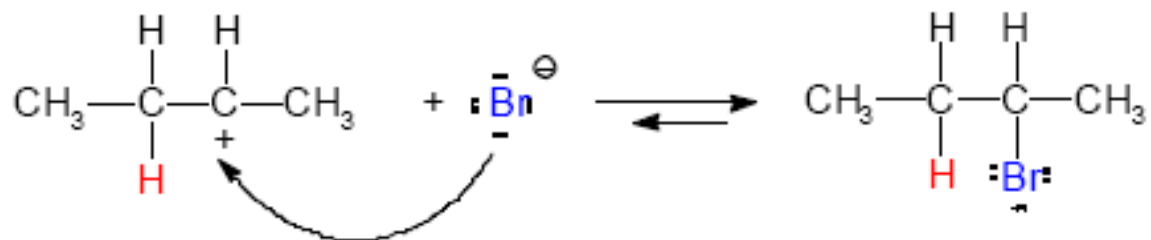


Cuando un alqueno se trata con HBr se obtiene un bromoalcano. El protón del HBr es el electrófilo del proceso y el ión bromuro Br⁻ es el nucleófilo. El mecanismo específico para la adición al 2-buteno sería:

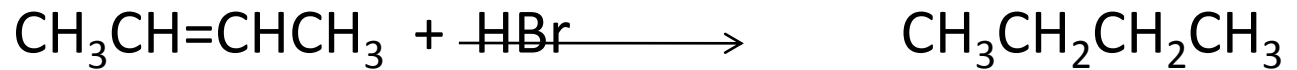
1º. Protonación del doble enlace



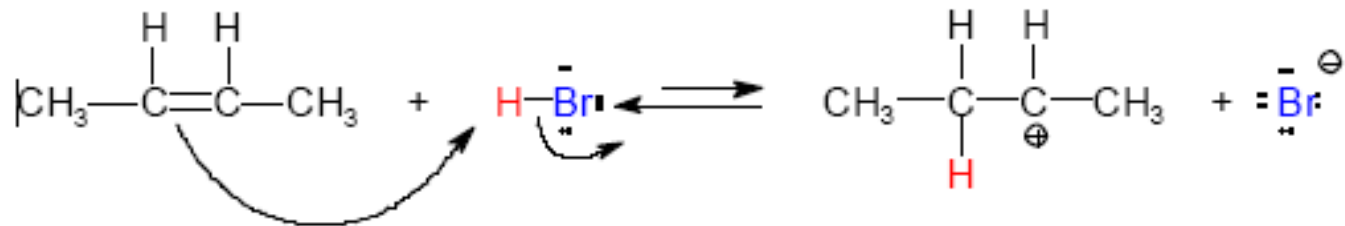
2º. Ataque nucleofílico del anión bromuro al carbocatión



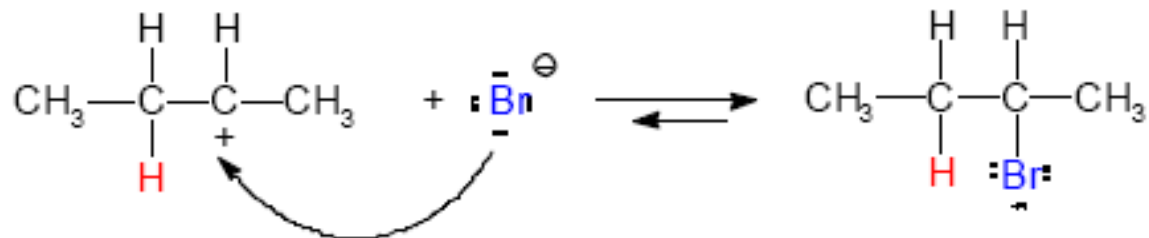
Cuando un alqueno se trata con HBr se obtiene un bromoalcano. El protón del HBr es el electrófilo del proceso y el ión bromuro Br⁻ es el nucleófilo.



1º. Protonación del doble enlace

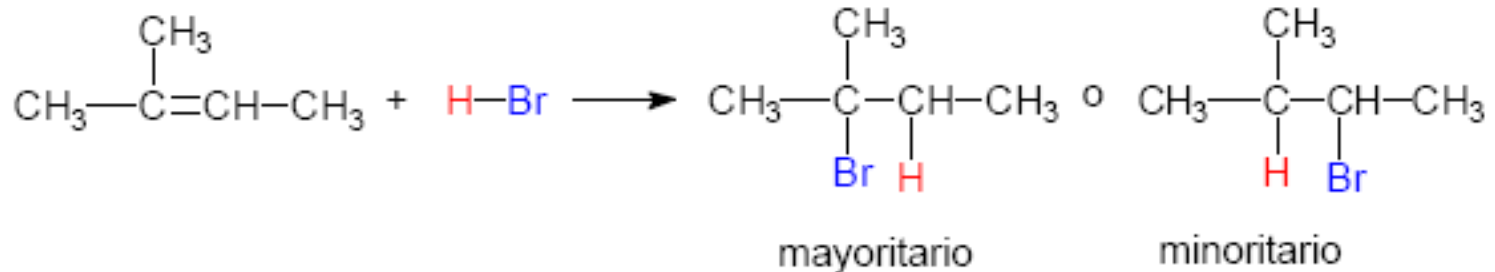


2º. Ataque nucleofílico del anión bromuro al carbocatión



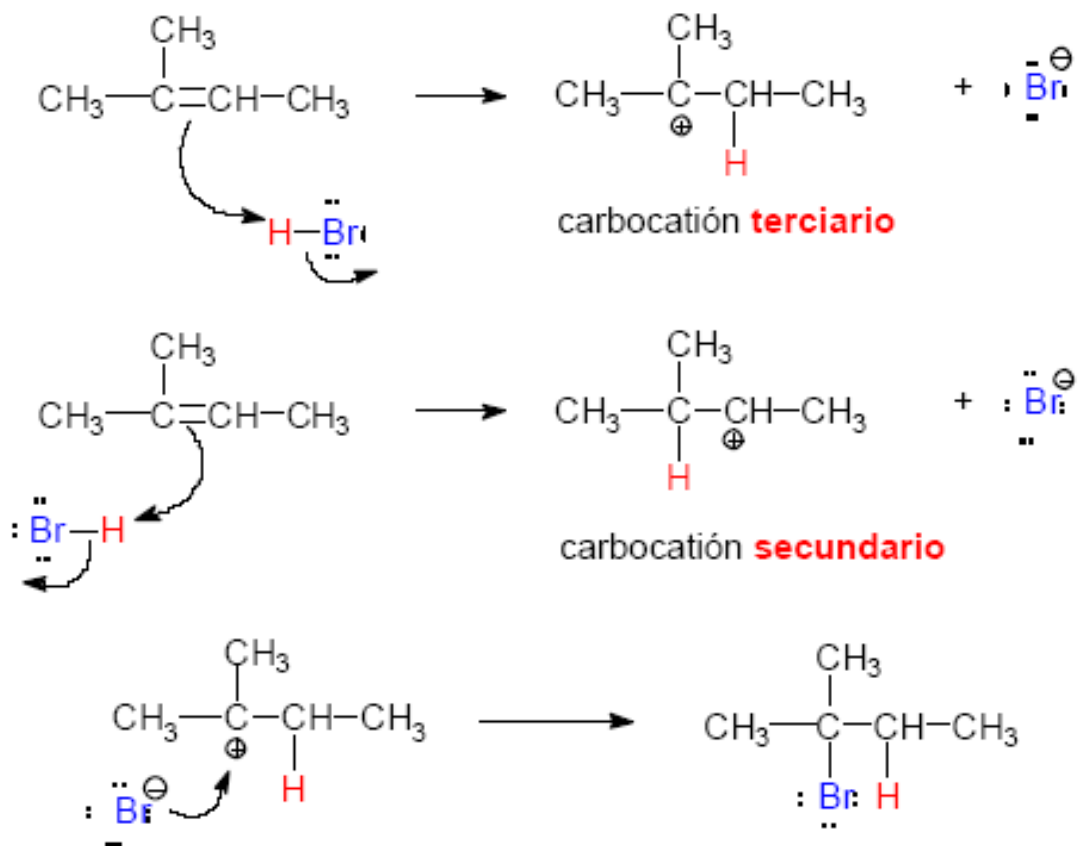
Orientación de la adición: regla de Markovnikov.

La adición del HBr al 2-metil-2-buteno podría formar dos productos pero en realidad se forma muy preferentemente uno sólo de los dos:



Por qué?

El mecanismo del proceso permite explicar la formación preferente de uno de los dos posibles productos de la adición.

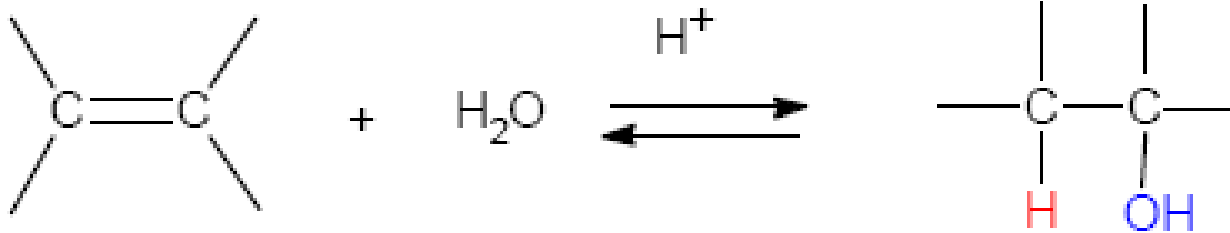


Se dice que las reacciones de adición que cumplen esta regla dan el producto de Markonikov. La formulación moderna de la regla de Markovnikov se puede enunciar del siguiente modo:

Los electrófilos se adicionan al doble enlace generando el carbocatión más estable.

Reacciones de hidratación.

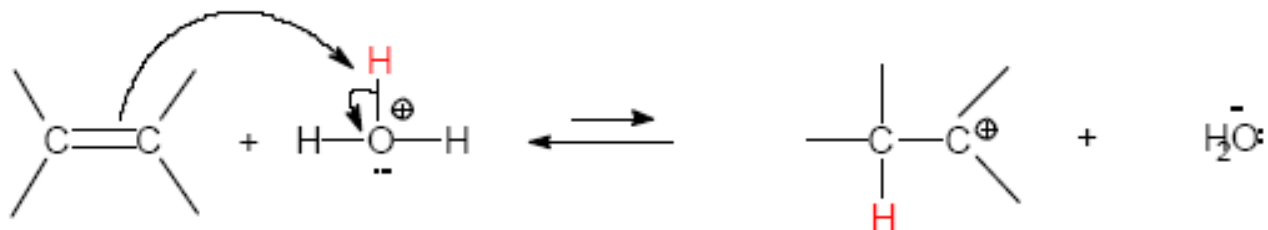
Cuando un alqueno reacciona con agua en presencia de un catalizador fuertemente ácido se obtiene un alcohol.



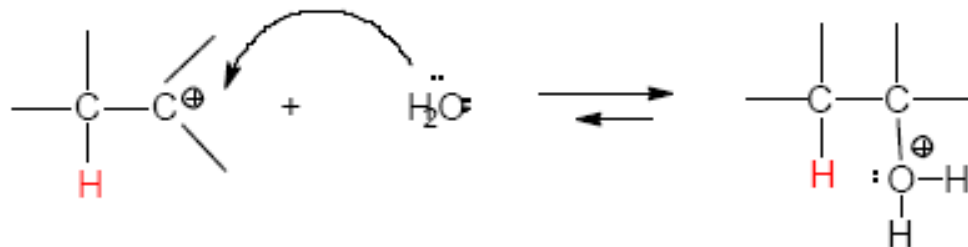
En las reacciones de hidratación de alquenos se emplean ácidos fuertes no nucleofílicos, como el H₂SO₄ o el H₃PO₄.

El mecanismo de la reacción consta de tres pasos:

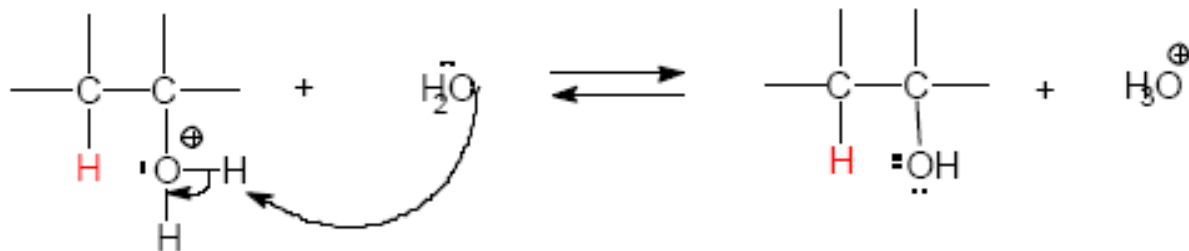
1º. Protonación del doble enlace



2º. Ataque nucleofílico del H₂O al carbocatión

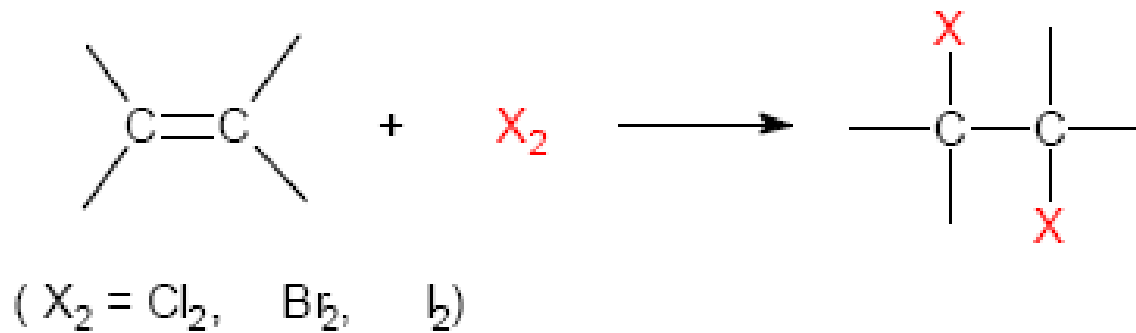


3º. Pérdida de protón



Adiciones de halógenos.

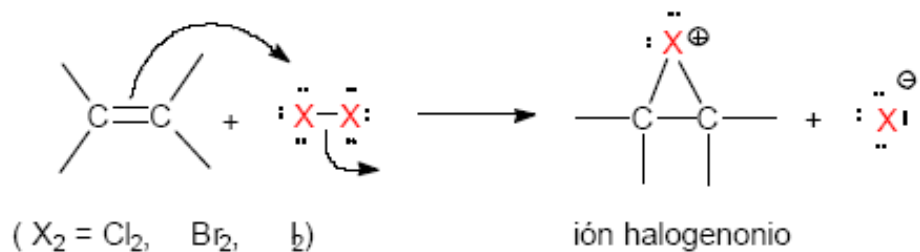
- Los halógenos se adicionan a los dobles enlaces para formar dihalogenuros vecinales.



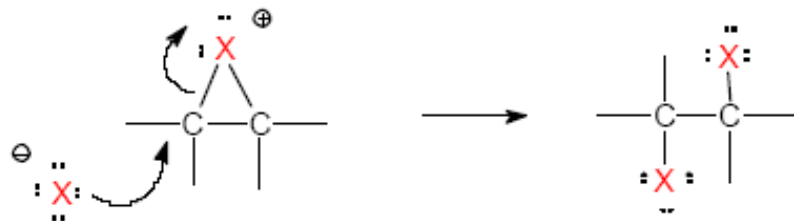
Mecanismo del proceso de halogenación

En el siguiente esquema se describen los dos pasos fundamentales de la halogenación de alquenos:

1º. Formación de un catión halogenonio cíclico

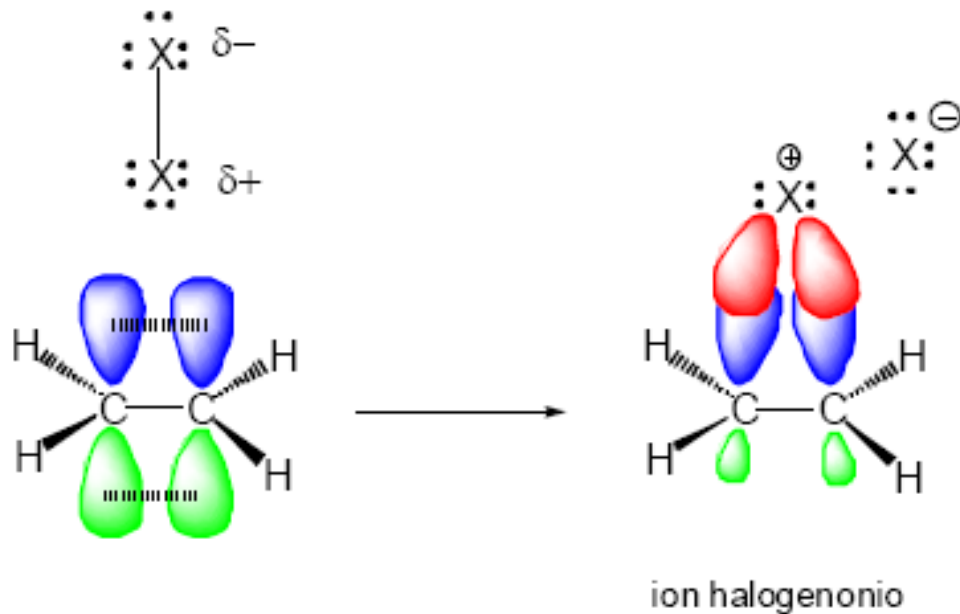


2º. Ataque nucleofílico al ión halogenonio



¿Cómo es posible la reacción si no hay un centro electrofílico en la molécula de halógeno?

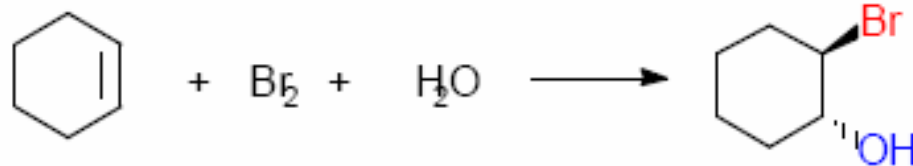
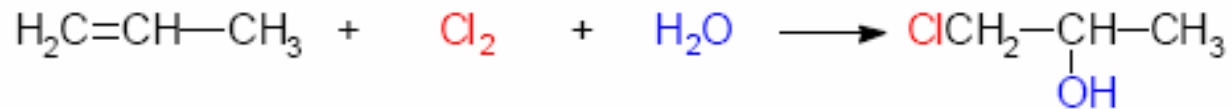
En el siguiente esquema se representa el ataque de la nube π del alqueno a una molécula de halógeno polarizada, con formación subsiguiente del ión halogenonio cíclico.



En el ión halogenonio hay una gran tensión de anillo, combinada con una carga positiva en el átomo de halógeno electronegativo, lo que hace que este intermedio sea muy electrofílico.

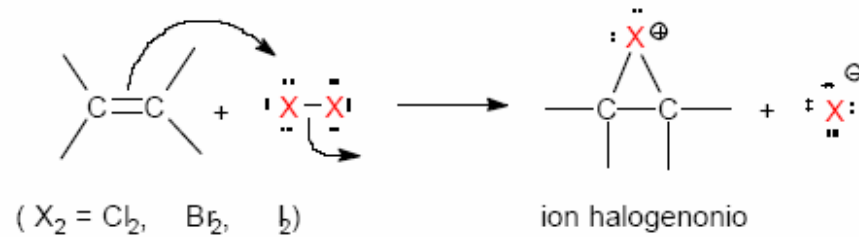
Formación de halogenohidrinas.

Cuando un alqueno reacciona con un halógeno en presencia de un disolvente nucleofílico, como el agua, el producto de la reacción contiene un átomo de halógeno y un grupo hidroxilo en átomos de carbono adyacentes. A estos compuestos se les denomina genéricamente halohidrinas (bromohidrina, clorohidrina, yodohidrina).

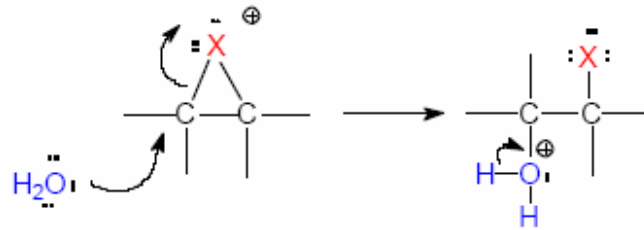


El mecanismo del proceso es similar al de la reacción de halogenación, pero con la diferencia que el nucleófilo del proceso es el H₂O, en lugar de un ión haluro.

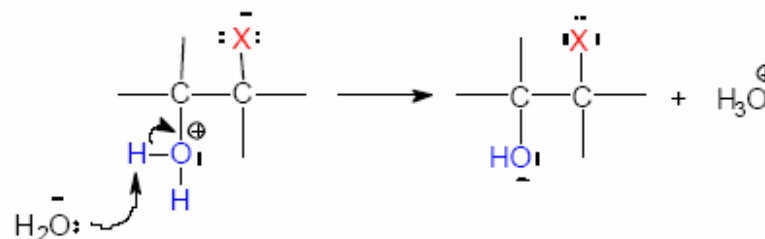
1º. Formación del ión halogenonio cíclico



2º. Ataque nucleofílico del agua al catión halogenonio

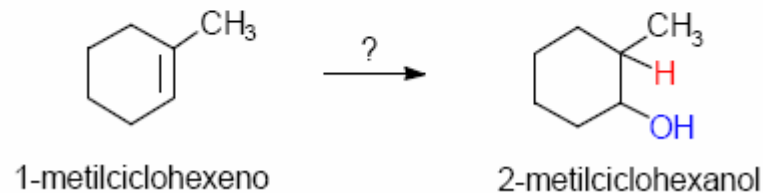
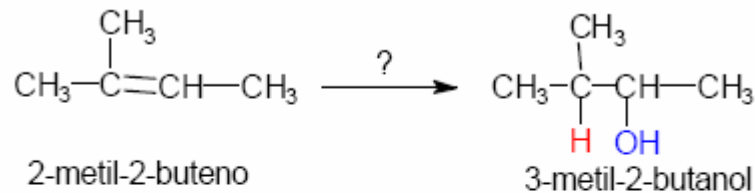


3º. Desprotonación



Hidroboración

La hidroboración-oxidación es un método para la hidratación *anti-Markovnikov* de alquenos.



La obtención del 3-metil-2-butanol o el 2-metilciclohexanol por hidratación del 2-metil-2-buteno o del 1-metilciclohexeno no se puede conseguir mediante los métodos descritos anteriormente de hidratación catalizada por ácidos o mediante el proceso de oximercuriación-desmercuriación.

Hidrogenación.

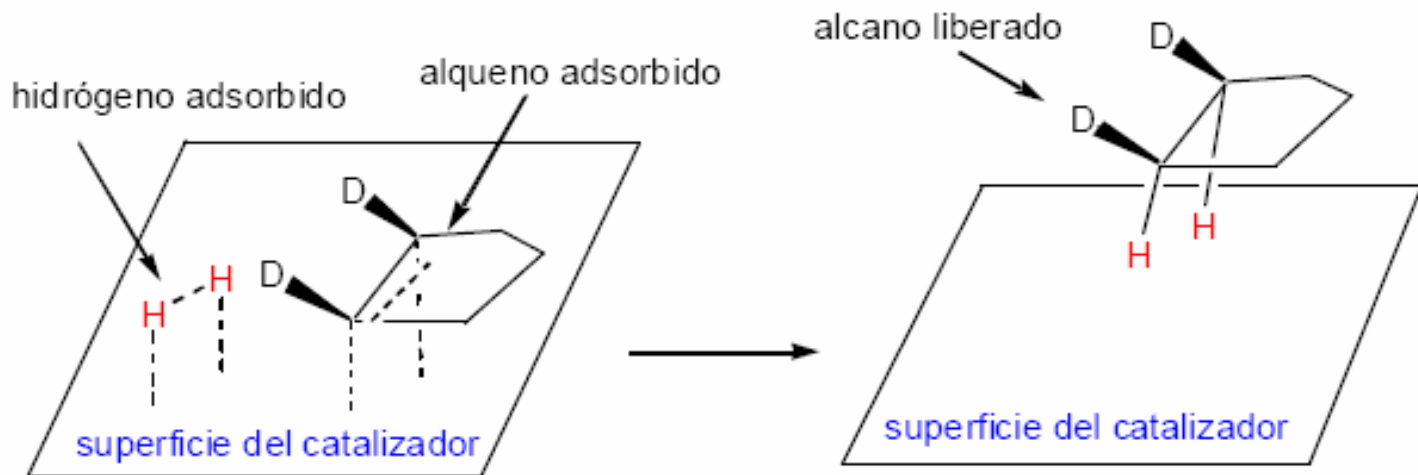
La hidrogenación de un alqueno consiste en la adición de H₂ al doble enlace para dar un alcano. La reacción necesita de un catalizador metálico como Pt, Pd o Ni para que tenga lugar.



La reacción se efectúa disolviendo el alqueno en un alcohol, en un alcano o en ácido acético, agregando una pequeña cantidad de catalizador y agitando la mezcla en una atmósfera de hidrógeno. La hidrogenación tiene lugar en la superficie del catalizador metálico, donde la disolución que contiene al alqueno se pone en contacto con el hidrógeno y el catalizador.

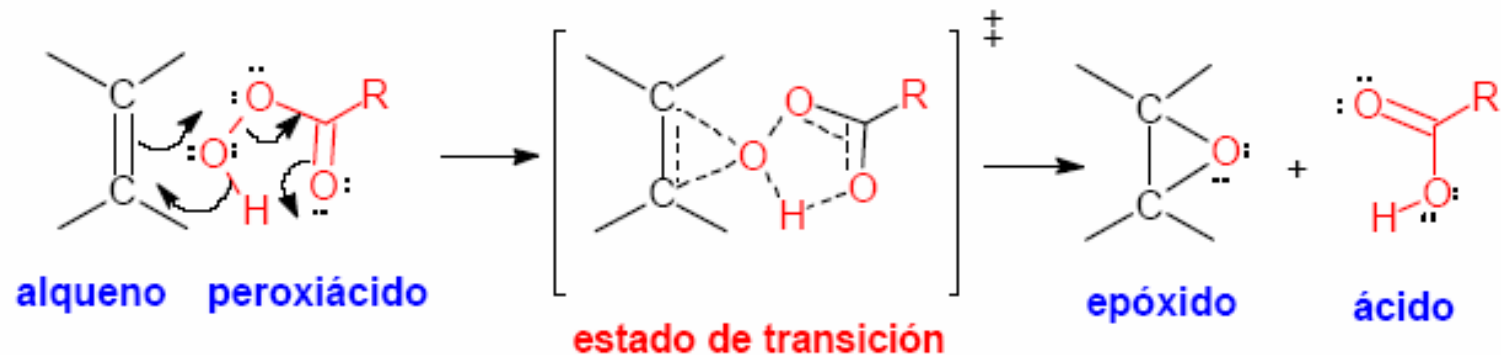
Mecanismo de la hidrogenación catalítica.

El mecanismo de la hidrogenación se explica admitiendo que una cara del alqueno se enlaza con el catalizador que contiene hidrógeno adsorbido en su superficie. El hidrógeno se inserta en el enlace π y finalmente el producto de la hidrogenación se libera del catalizador. Ambos átomos de hidrógeno se agregan a la cara del doble enlace que está complejada con el catalizador.



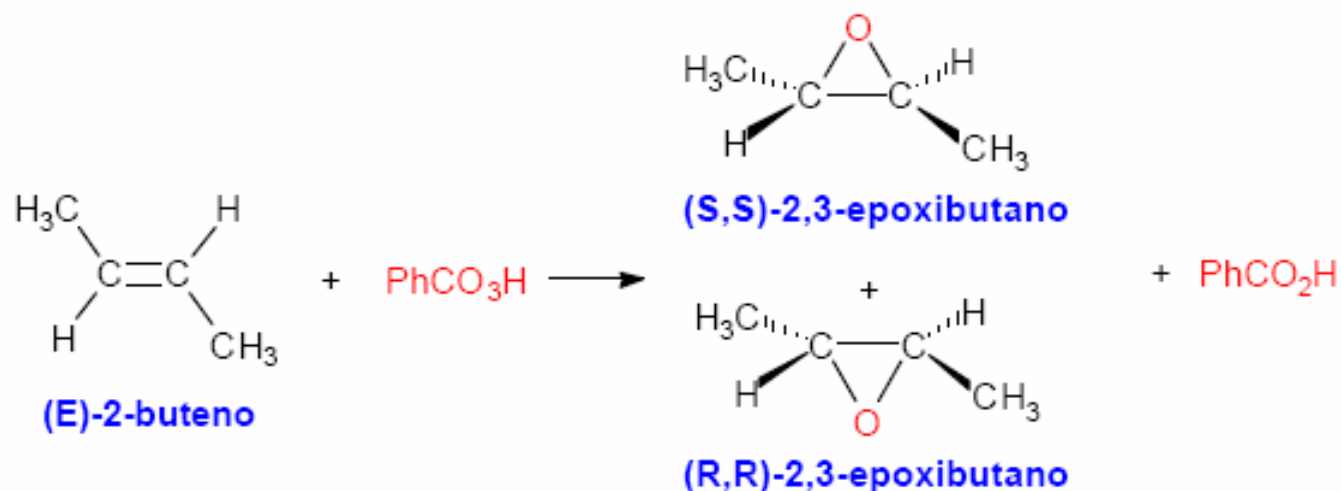
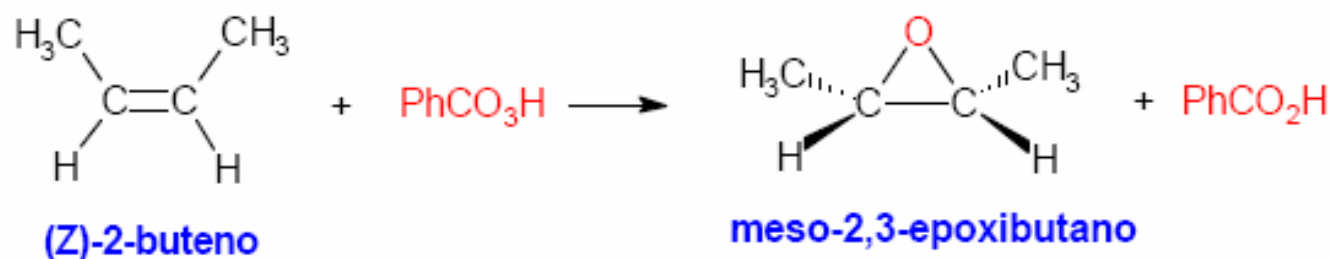
Epoxidación de alquenos.

Un epóxido, llamado también oxirano, es un éter cíclico de tres eslabones.



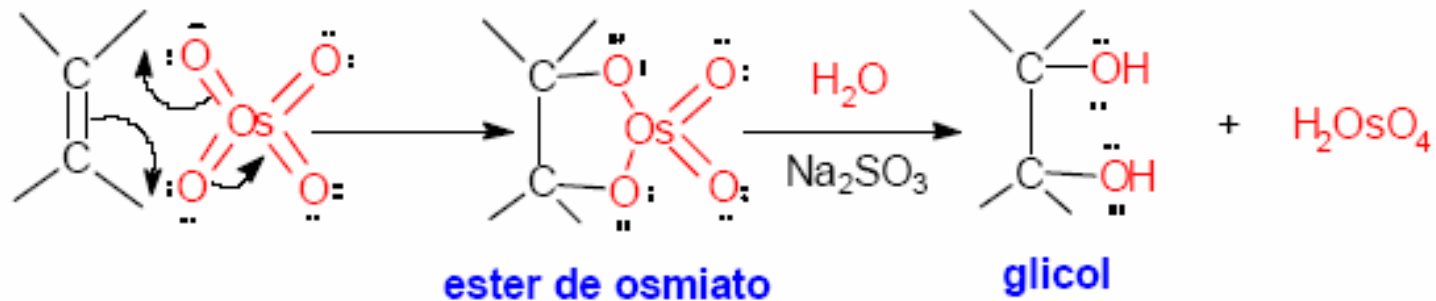
Los reactivos que permiten transformar los alquenos en epóxidos son los peroxiácidos (perácidos): ácidos carboxílicos con un átomo adicional de oxígeno en un enlace peroxi –O-O-. El ácido peroxibenzoico (PhCO₃H) y el ácido *m*-cloroperoxibenzoico (*m*-ClC₆H₄CO₃H)

Ejemplos



Hidroxilación de alquenos.

El tetróxido de osmio (OsO_4) se adiciona al doble enlace de los alquenos para formar un osmiato cíclico. El éster de osmiato se transforma en un 1,2-diol (**glicol**) mediante reacción con sulfito sódico (Na_2SO_3) acuoso.

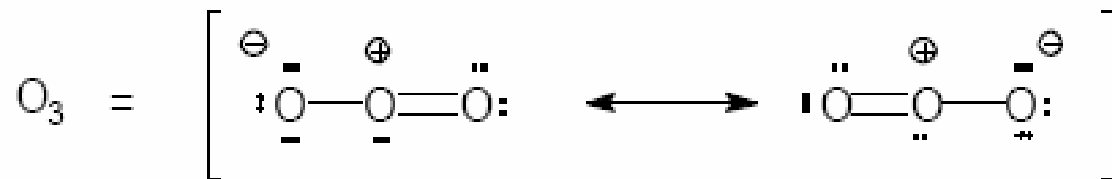


Ozonolisis.

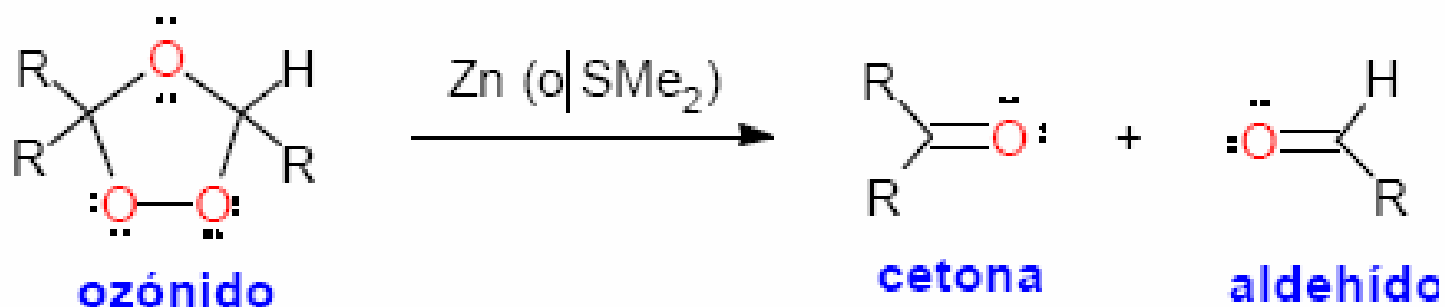
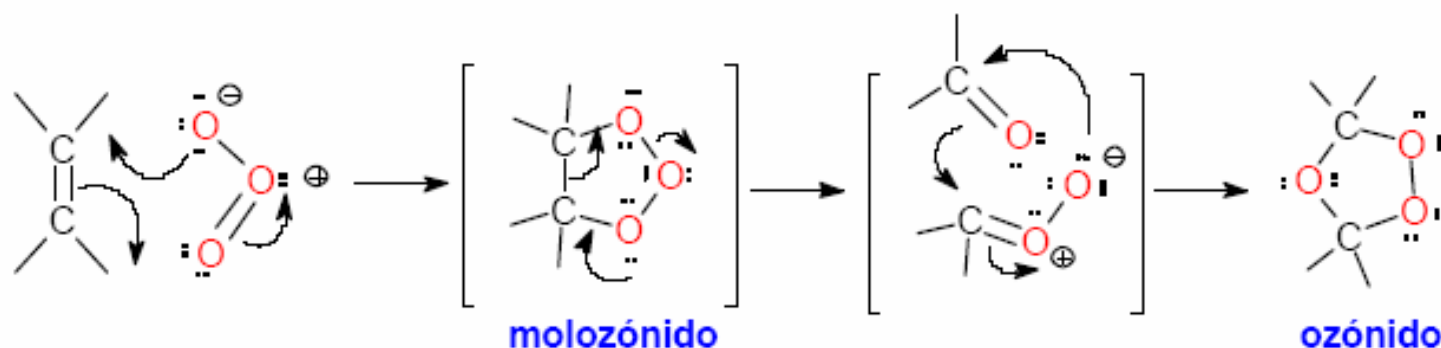
El ozono es la forma de oxígeno de alta energía que se forma cuando la luz ultravioleta o una descarga eléctrica pasan a través de oxígeno gaseoso. La luz ultravioleta de origen solar convierte al oxígeno de las capas altas de la atmósfera en ozono.



Estructura resonante del ozono

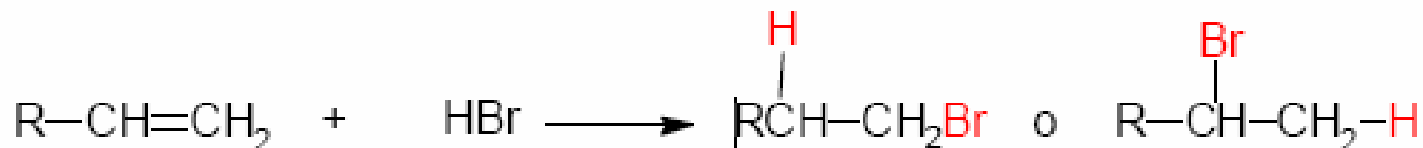


Los alquenos reaccionan con el ozono para formar un compuesto cíclico denominado **ozónido primario o molozónido**.



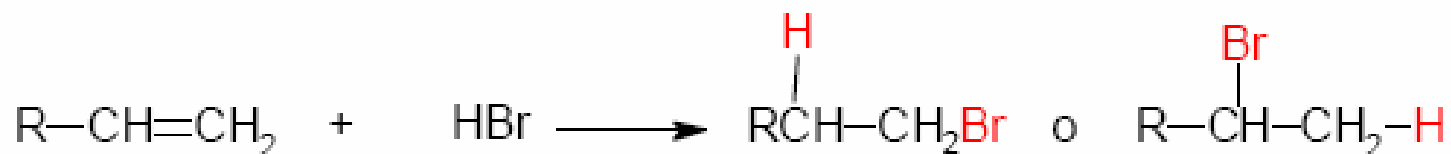
Adición de radicales libres.

La bibliografía primitiva de química orgánica contenía serias discrepancias sobre el modo de adición de HBr a las olefinas terminales. En algunos casos, la regla de Markovnikov parecía mantenerse y en otros no.

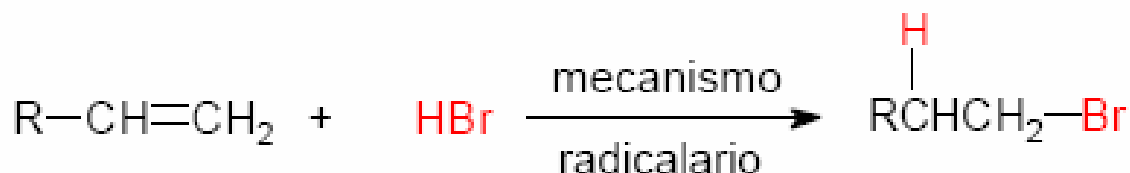


En los años 30 este aparente dilema se resolvió al descubrirse que el HBr podía adicionarse a los alquenos mediante dos mecanismos diferentes.

- Cuando se emplean reactivos puros se favorece la adición de HBr mediante el mecanismo iónico que conduce a la adición Markovnikov normal:

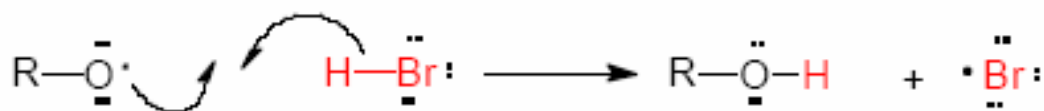
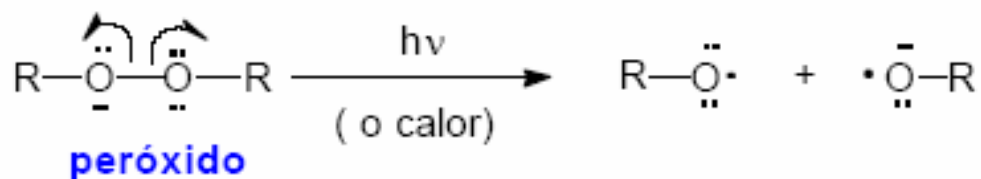


- Por otra, parte los reactivos impuros conducen a una adición *anormal* :

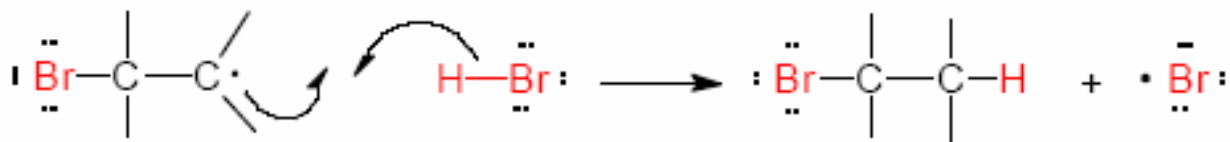
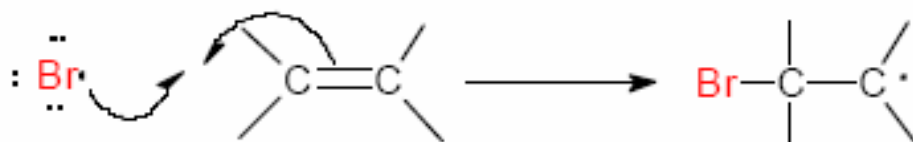


Mecanismo de radicales libres para la bromación de alquenos

1º. Etapa de iniciación



2º. Etapa de propagación

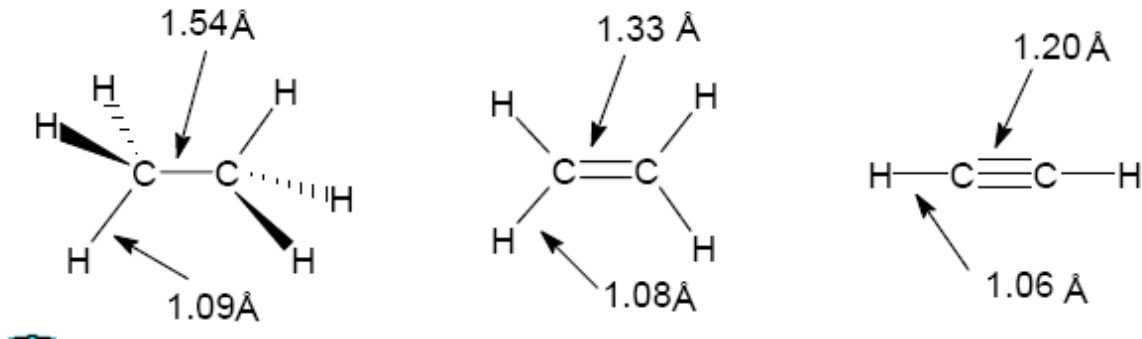


HIDROCARBUROS ALIFATICOS

2.1.3 ALQUINOS

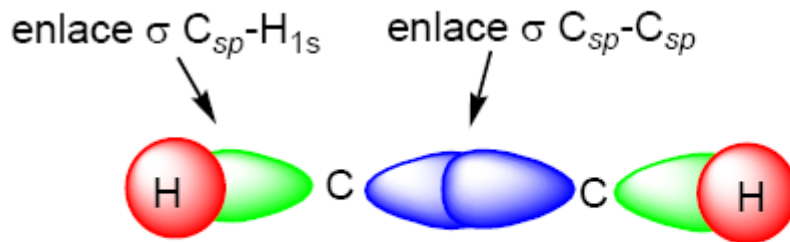
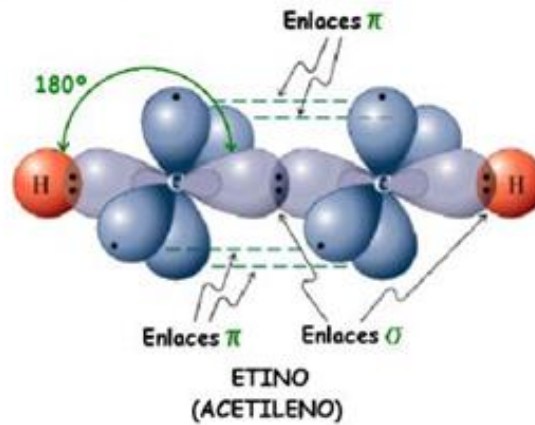
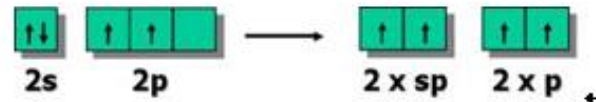
ALQUINOS

Los alquinos son hidrocarburos que contienen un triple enlace C-C. Se les denomina también hidrocarburos acetilénicos porque derivan del alquino más simple que se llama acetileno

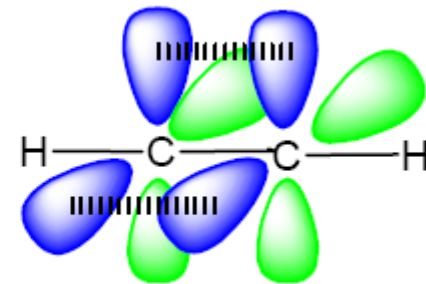


HIBRIDACIONES DE LOS ALQUINOS

(Dos regiones de densidad electrónica alrededor del C)



sistema de orbitales σ del acetileno



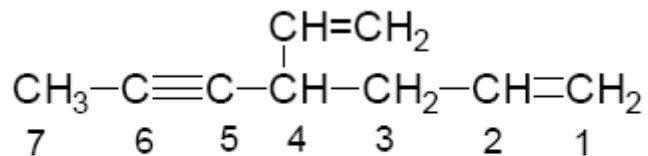
sistema de orbitales π del acetileno

PROPIEDADES FISICAS

Como podría esperarse, las propiedades físicas de los alquinos son muy similares a las de los alquenos y los alcanos. Los alquinos son **ligeramente solubles en agua** aunque son algo más solubles que los alquenos y los alcanos. A semejanza de los alquenos y alcanos, los alquinos son **solubles en disolventes de baja polaridad**, como tetracloruro de carbono, éter y alcanos. Los alquinos, al igual que los alquenos y los alcanos son menos densos que el agua.

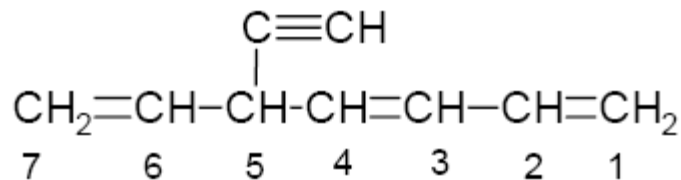
Los tres primeros alquinos son gases a temperatura ambiente.

3. Si hay dos o más cadenas con igual número de insaturaciones la cadena principal es la que contiene el mayor número de átomos de carbono:



4-vinil-1-hepten-5-ino

4. Si hay dos o más cadenas con igual número de insaturaciones e igual número de átomos de carbono la cadena principal es la que contiene el mayor número de enlaces dobles:

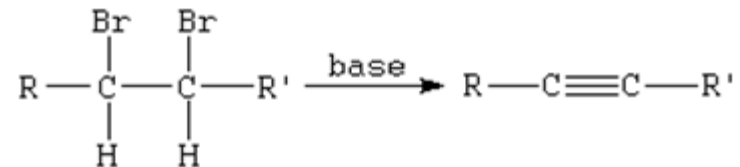


5-etinil-1,3,6-heptatrieno

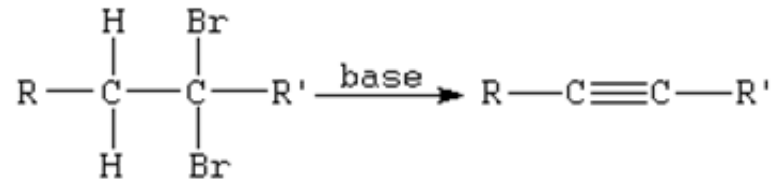
SÍNTESIS DE ALQUINOS

Existen tres procedimientos para la obtención de alquinos:

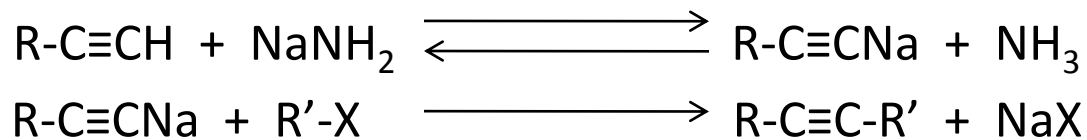
a) **Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo vecinales.**



b) **Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo geminales (gem-dihalogenuros).**

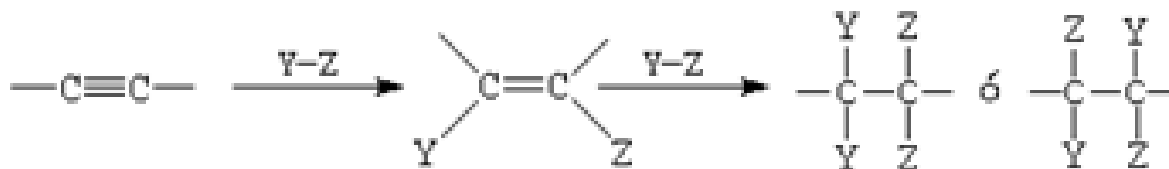


c) **Alquilación de alquinos.**



Reacciones de los alquinos: adiciones electrofílicas al triple enlace.

Muchas de las reacciones de los alquinos son **reacciones de adición** que siguen el siguiente esquema:

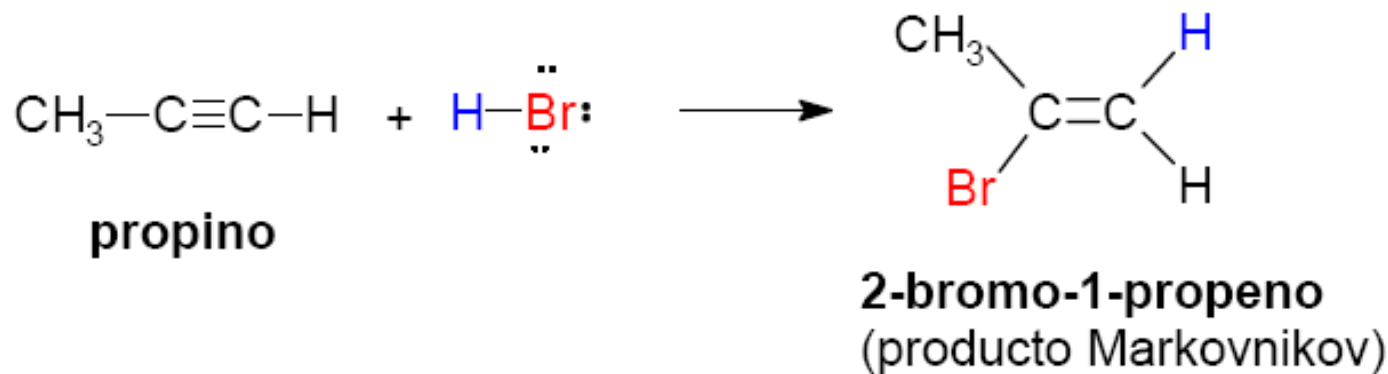


a) Adición de hidrácidos (H-X).

b) Adición de halógenos.

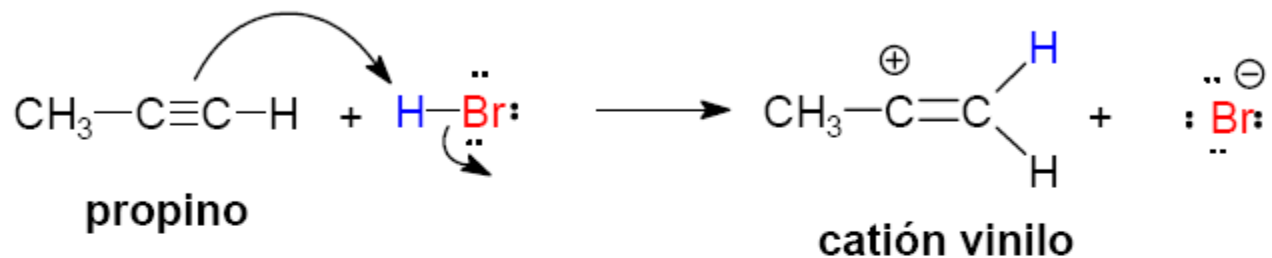
a) Adición de hidrácidos (H-X)

Los hidrácidos se adicionan al triple mediante un mecanismo similar al de la adición a enlaces dobles. La regioselectividad de la adición al triple enlace de H-X sigue también la regla de Markovnikov.

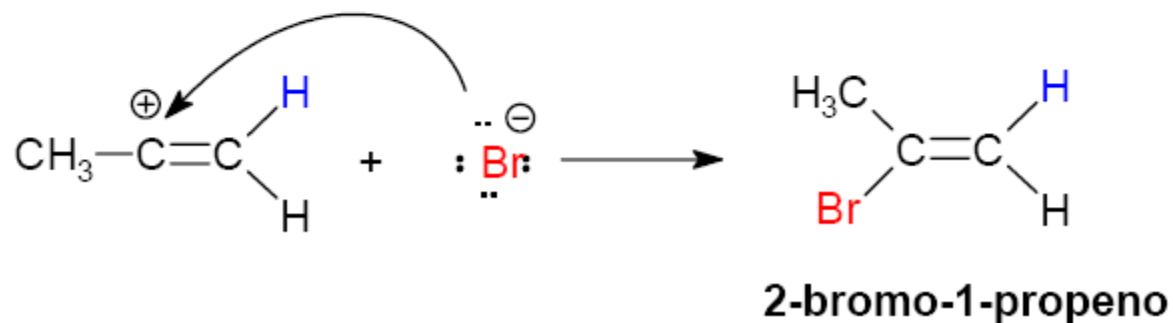


Mecanismo

1er Paso: adición del protón

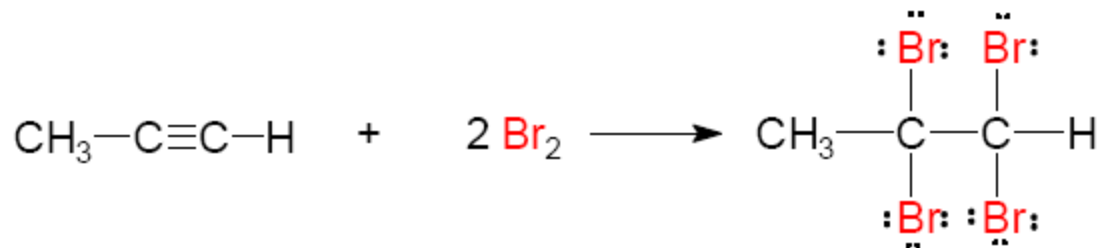
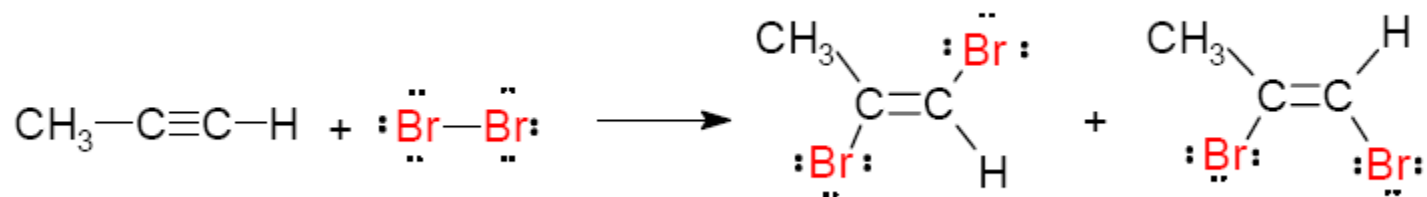


2º Paso: adición del nucleófilo



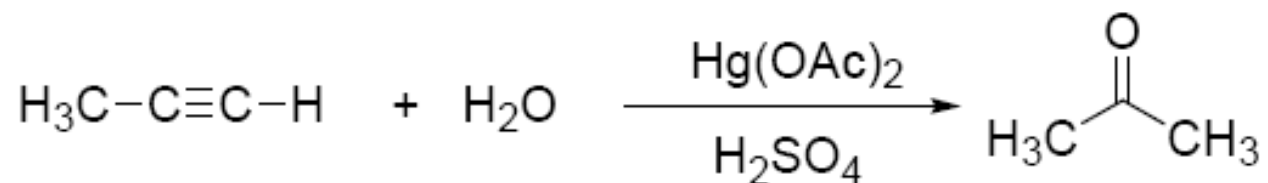
b) Adición de halógenos

- El bromo y el cloro se adicionan al triple enlace exactamente igual como lo hacen con los alquenos. Si se agrega 1 equivalente de halógeno se produce un dihaloalqueno. Los productos pueden ser mezclas de alquenos *cis* y *trans*.



Reacciones de hidratación

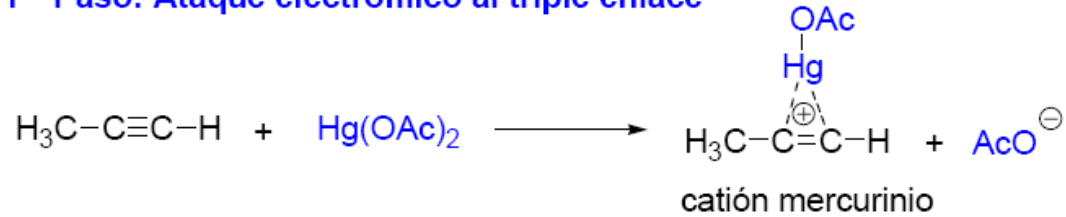
La reacción de hidratación del triple enlace se tiene que llevar a cabo bajo catálisis por ácido y por el ión mercúrico. Para efectuar la hidratación de alquinos se emplea normalmente una mezcla de sulfato mercúrico en ácido sulfúrico acuoso. El producto de la reacción es una cetona:



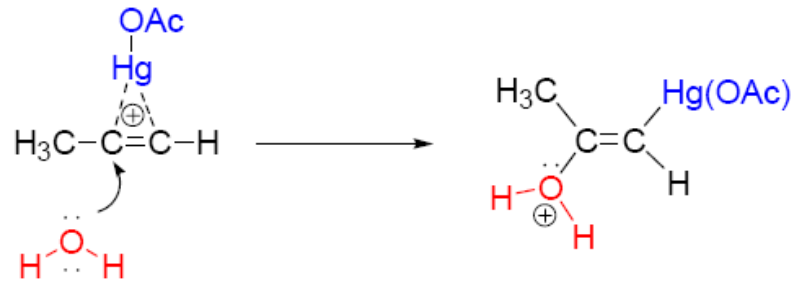
La hidratación de los alquinos es mecanísticamente semejante a la reacción de oximercuriación de alquenos.

Mecanismo

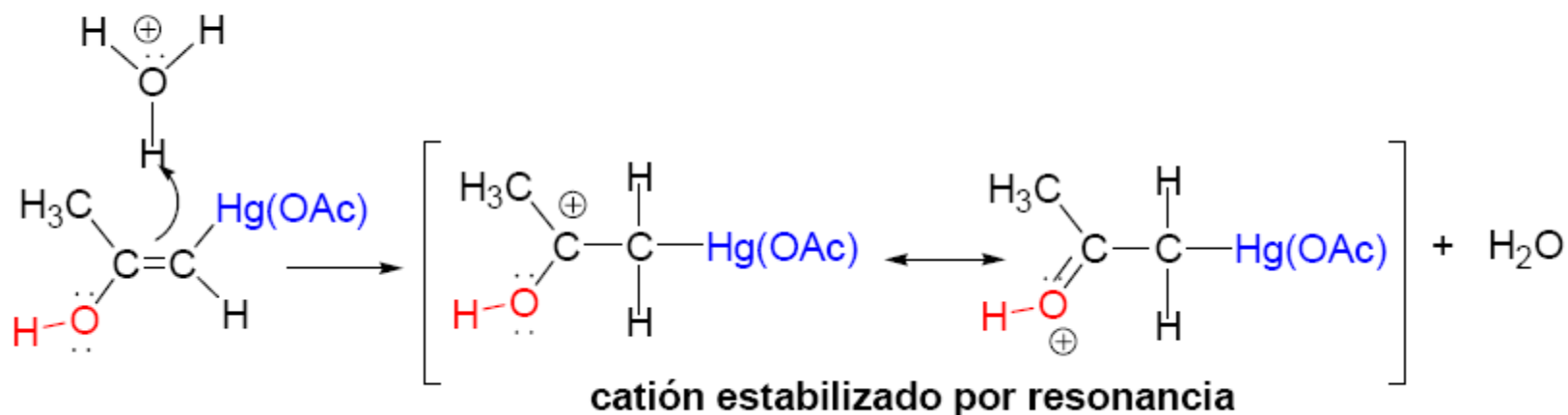
1^{er} Paso: Ataque electrofílico al triple enlace



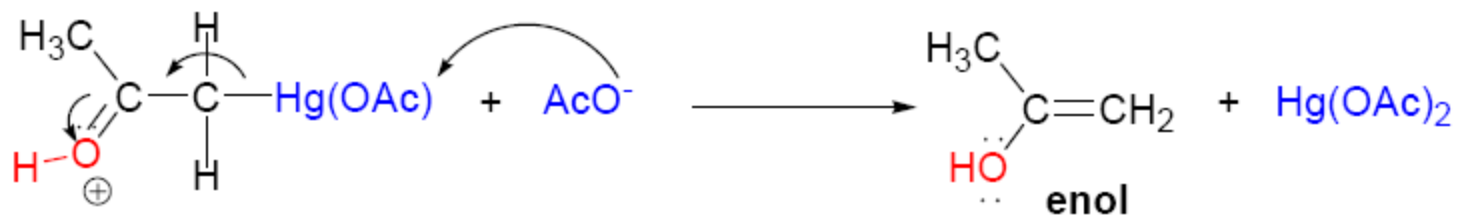
2^o Paso: Ataque nucleofílico del agua



3^{er} Paso: Protonación del enol organomercuríco

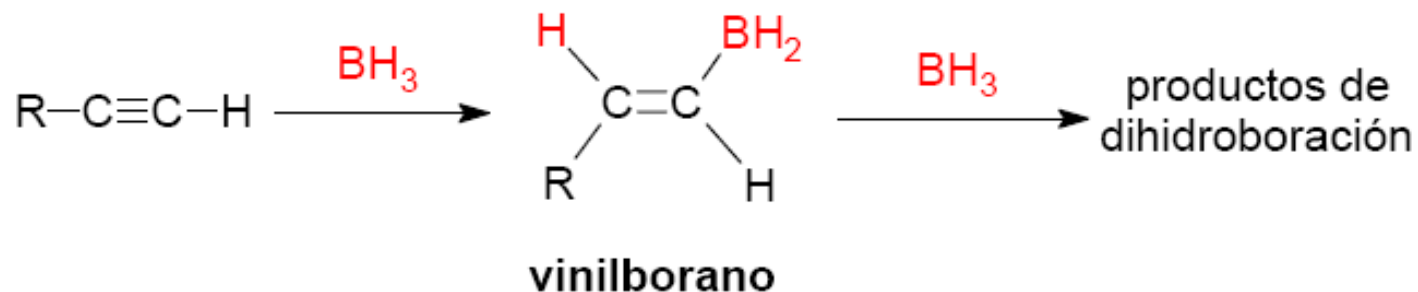


4^o Paso: Formación del enol por desmercuriación.



Hidroboración de alquinos

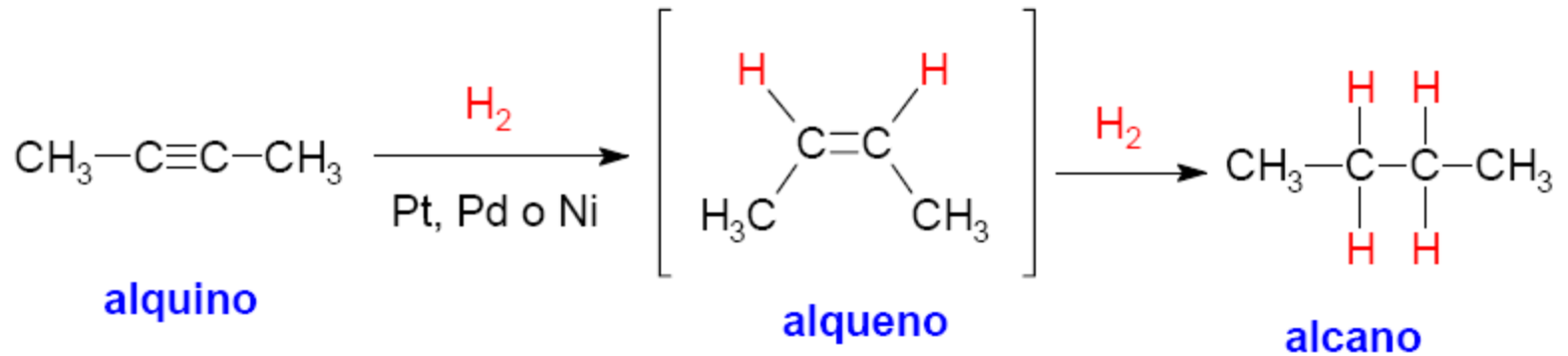
La reacción de hidroboración de alquinos es semejante mecanísticamente a la de hidroboración de alquenos.



El problema con los alquinos es que el vinilborano que se forma en la hidroboración con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ puede experimentar una nueva hidroboración:

Hidrogenación de alquinos

a) Hidrogenación *sin*: obtención de alquenos *cis*.



b) Hidrogenación *anti*: obtención de alquenos *trans*.

HIDROCARBUROS ALIFATICOS

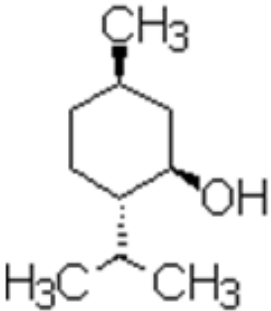
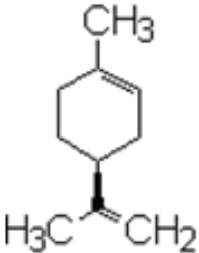
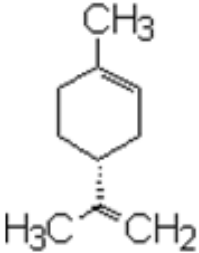
2.1.4 CICLOALCANOS

CICLOALCANOS

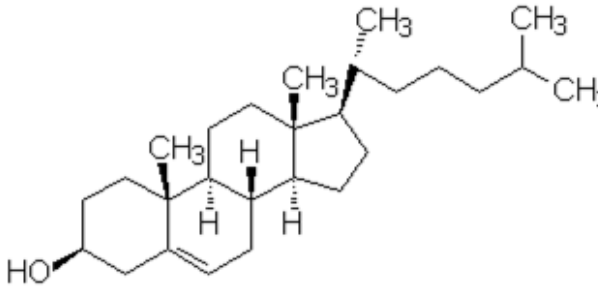
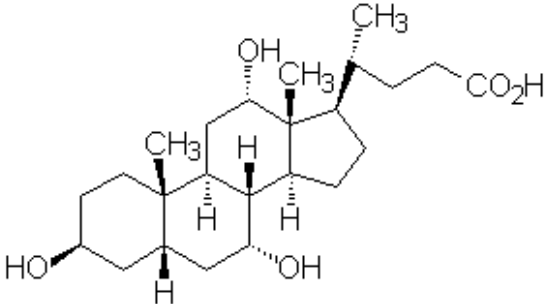
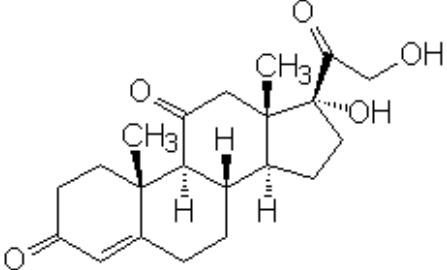
La versatilidad del carbono para formar enlaces permite que una molécula pueda cerrarse sobre sí misma, dando lugar a anillos carbonados. Los ejemplos en la naturaleza son numerosísimos.

El olor que percibimos cuando machacamos una planta o pelamos una naranja o un limón, proviene de un tipo de compuestos denominados **monoterpenos**. Todos ellos tienen 10 carbonos y muchos de ellos contienen anillos

Ejemplos

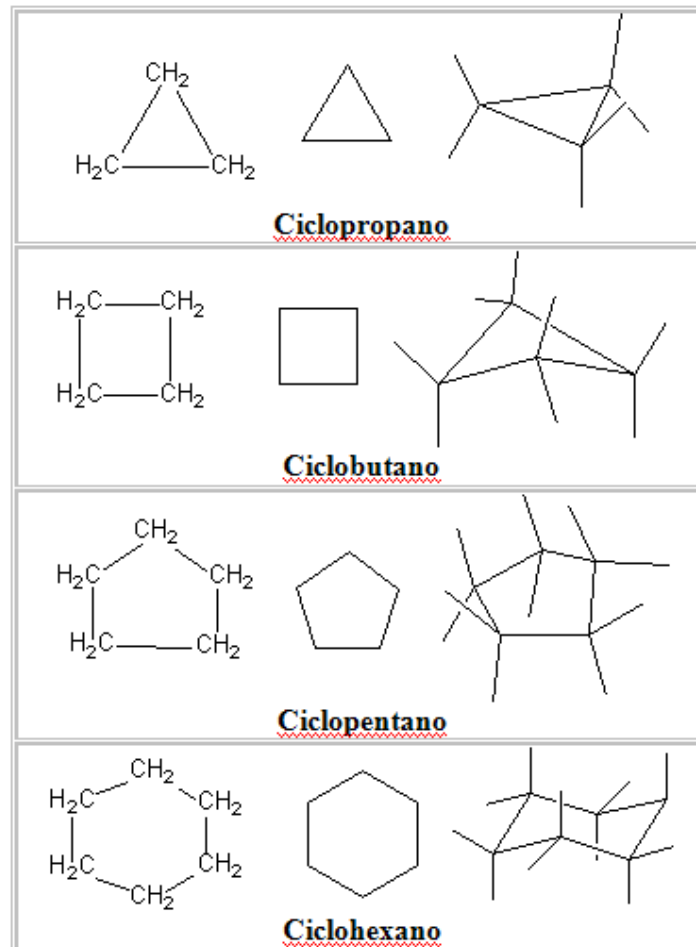
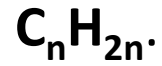
	<p><u>(-)-Mentol (p.f. 44°C)</u></p> <p>Es el principal componente de la esencia de menta. Es un sólido blanco de sabor ardiente, cristalizado en grandes prismas que funden a 44°C. El líquido hierve a 212°C. El mentol tiene propiedades ligeramente anestésicas o, mejor, refrescantes. Se emplea como <u>antipruriginoso</u> en dermatología, y como <u>discretísimo anestésico</u> en otorrinolaringología, para el tratamiento de la faringitis. Posee también propiedades antisépticas.</p>
	<p><u>S-(-)-limoneno (p.eb. 176°C)</u></p> <p>El limoneno se presenta en tres formas, dextrógira, levógira y <u>racémica</u>. El limoneno levógiro (-) se extrae de la cáscara de la naranja y le confiere su olor característico.</p>
	<p><u>R-(+)-limoneno (p.eb. 176°C)</u></p> <p>El limoneno dextrógira (+) abunda en la naturaleza. Es un <u>líquido aceitoso</u> que puede extraerse fácilmente de la cáscara del limón y responsable de su olor.</p>

Otro tipo muy importante de moléculas son los esteroides, que frecuentemente actúan fisiológicamente como hormonas y contienen múltiples anillos:

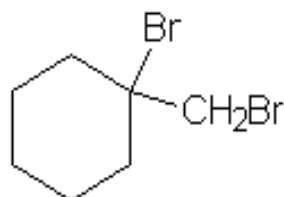
 <p>The image shows the chemical structure of cholesterol, a steroid with four fused rings, a hydroxyl group at C3, and a branched hydrocarbon side chain at C17.</p>	<p>Coolesterol (p. f. 149°C) Aislado de la bilis en 1769. Su estructura no se estableció completamente hasta 1932. <u>Woodward</u> realizó su síntesis total en 1951. Se encuentra en todas las grasas animales. El colesterol se intercala entre los <u>fosfolípidos</u> que forman las membranas celulares de los animales. Sirve para hacerlas más rígidas y menos permeables. Sin el colesterol, las células animales necesitarían una pared como poseen las bacterias.</p>
 <p>The image shows the chemical structure of cholic acid, a steroid with four fused rings, hydroxyl groups at C3, C12, and C14, and a branched side chain at C17 ending in a carboxylic acid group.</p>	<p>Ácido cólico La elucidación de su estructura por <u>Wieland</u> es uno de los grandes triunfos de la química orgánica clásica. Se forma en el hígado por degradación del colesterol y desempeña en la bilis un papel de agente <u>emulsificante</u>.</p>
 <p>The image shows the chemical structure of cortisone, a steroid with four fused rings, ketone groups at C3 and C20, and hydroxyl groups at C11 and C17.</p>	<p>Cortisona Hormona <u>corticosuprarrenal</u> que tiene una notable actividad antiinflamatoria.</p>

NOMENCLATURA

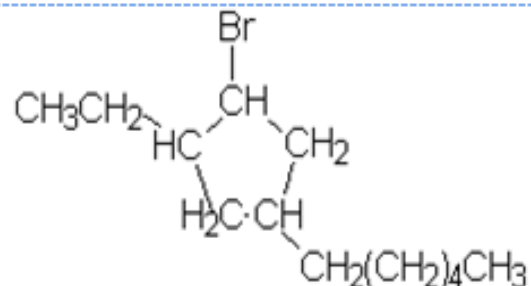
La fórmula empírica general de un cicloalcano con un solo anillo es



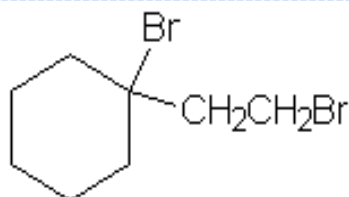
Ejemplos de nomenclatura



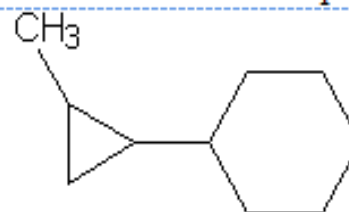
1-bromo-1-bromometilciclohexano



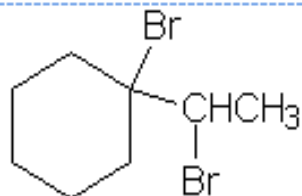
1-bromo-2-etil-4-hexilciclopentano



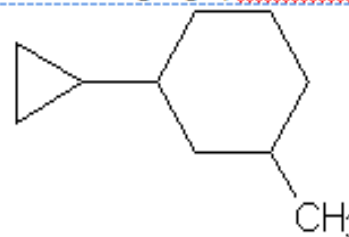
1-bromo-1-(2-bromoetil)ciclohexano



(2-metilciclopropil)ciclohexano

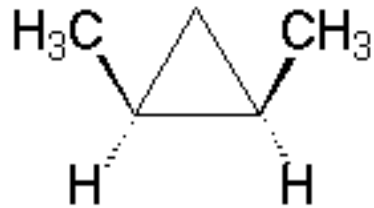


1-bromo-1-(1-bromoetil)ciclohexano

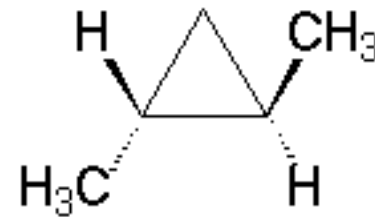


1-ciclopropil-3-metilciclohexano

Los cicloalcanos con dos o más sustituyentes pueden poseer isomería geométrica:



cis-1,2-dimetilciclopropano



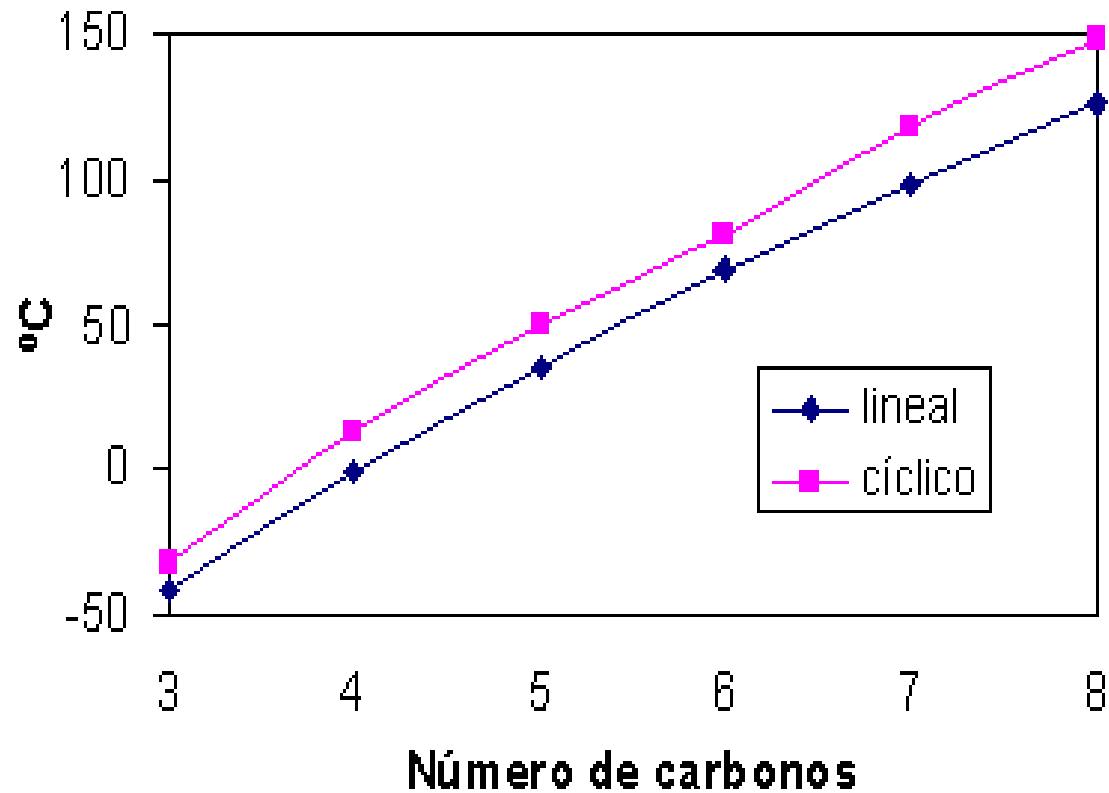
trans-1,2-dimetilciclopropano

PROPIEDADES FÍSICAS

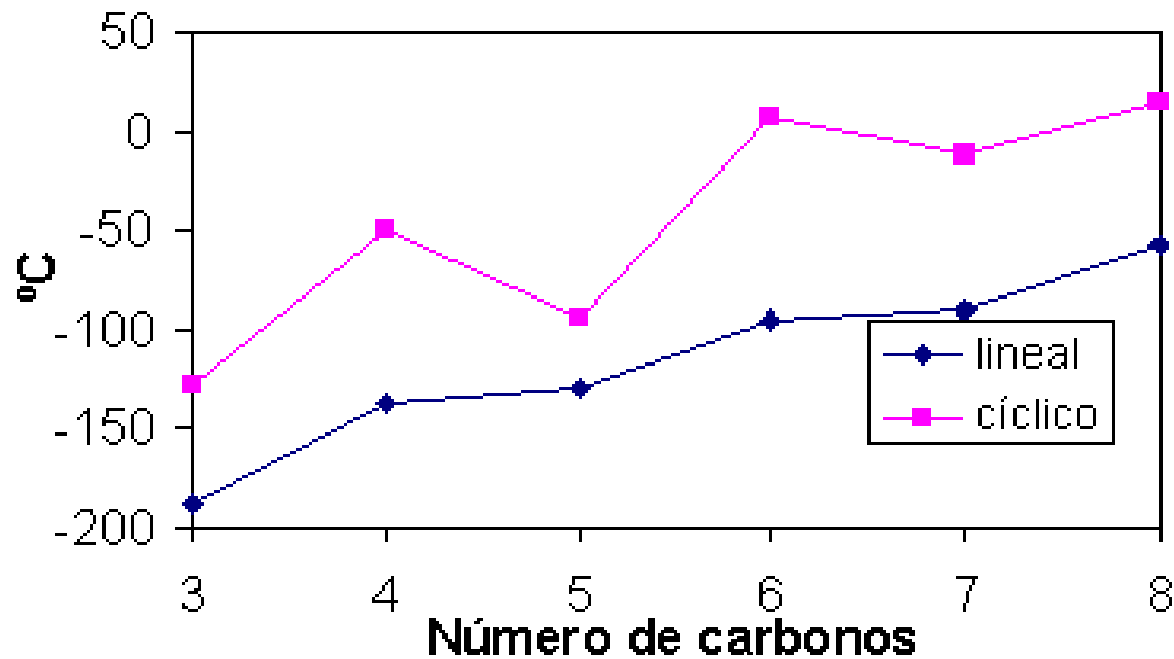
Constantes físicas de cicloalcanos

Cicloalcano	p.eb. (°C)	p.f. (°C)	densidad 20°C(g/mL)
ciclopropano	-32.7	-127.6	
ciclobutano	12.5	-50.0	0.720
ciclopentano	49.3	-93.9	0.746
ciclohexano	80.7	6.6	0.779
cicloheptano	118.5	-12.0	0.810
ciclooctano	148.5	14.3	0.835
ciclododecano	160 (100 mmHg)	64.0	0.861

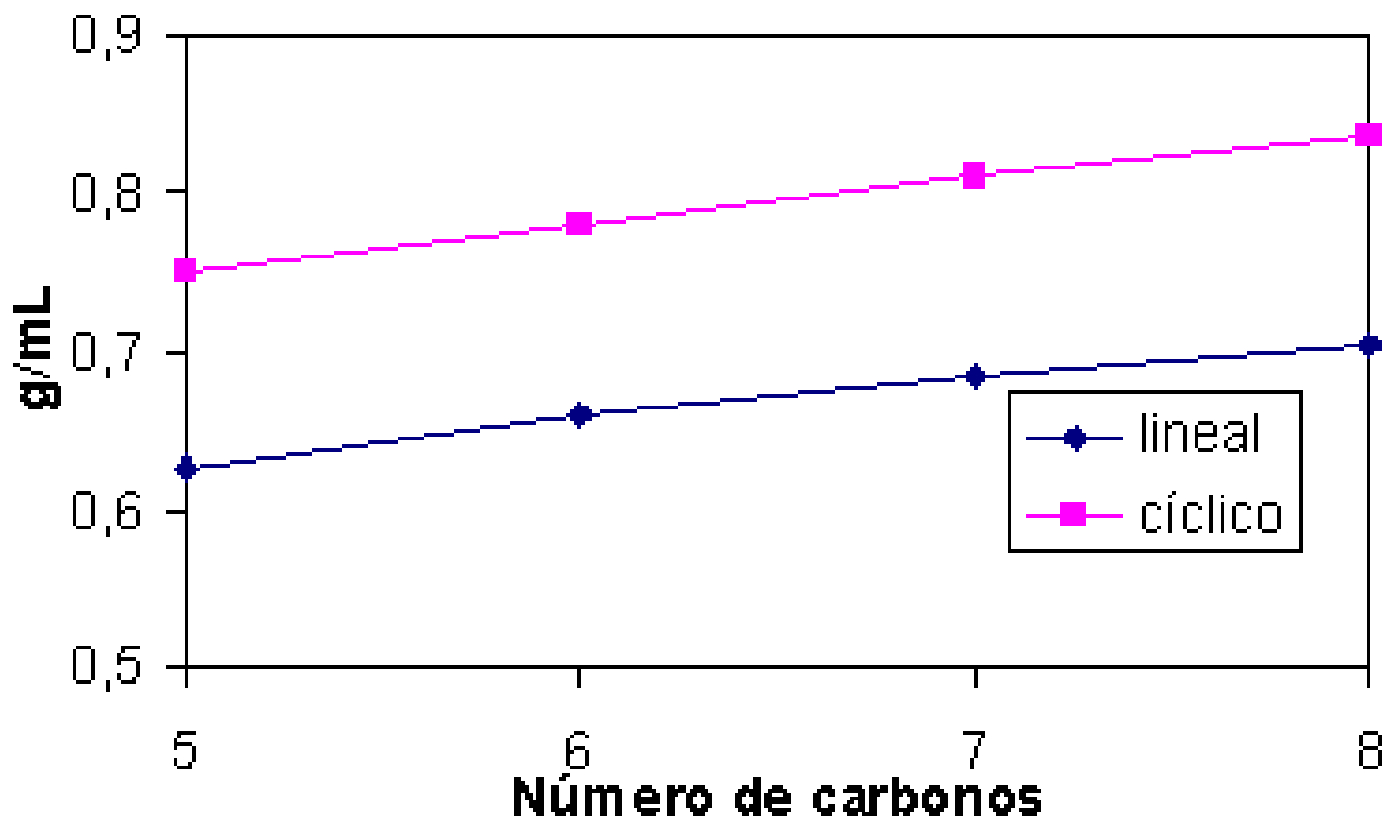
Punto de ebullición de alcanos lineales y cíclicos



Punto de ebullición de alcanos lineales y cíclicos



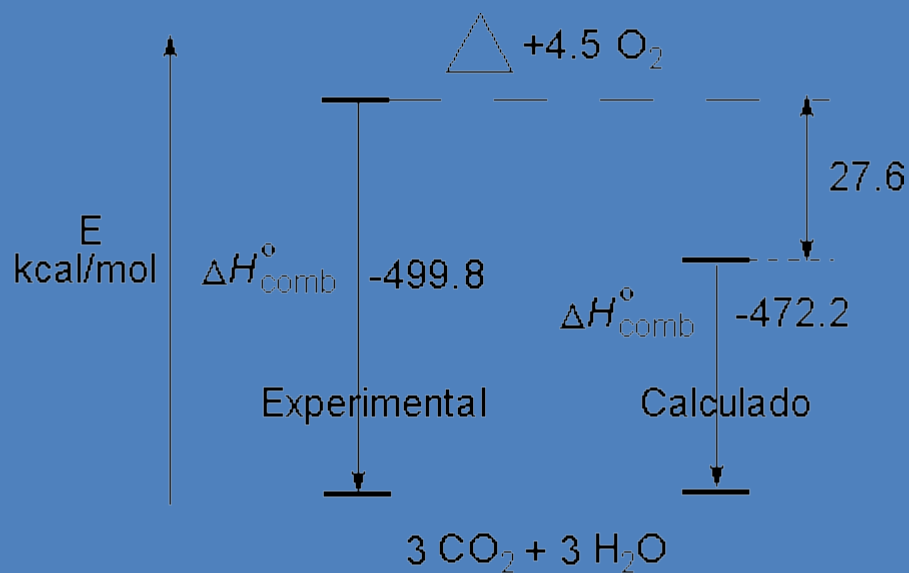
Densidades de alcanos lineales y cíclicos



Estructura

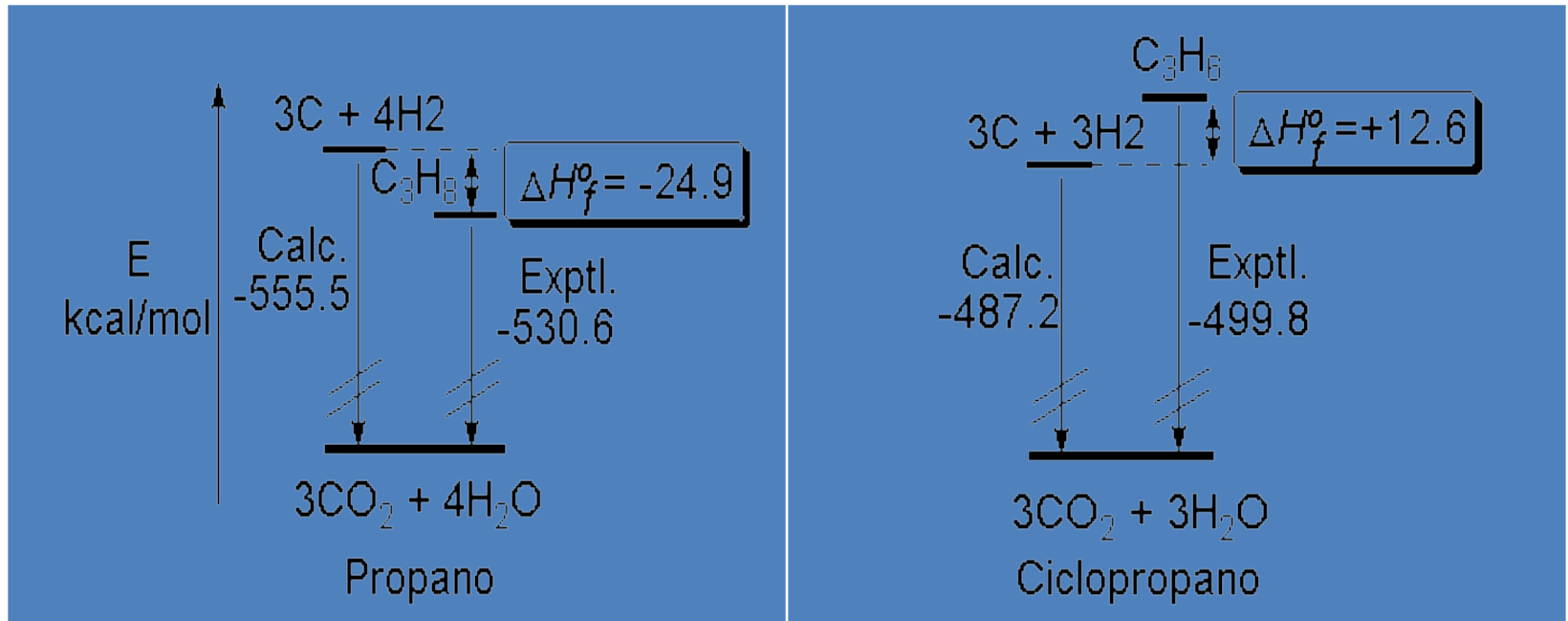
Calores de combustión de cicloalcanos $(\text{CH}_2)_n \cdot \Delta H^\circ_{\text{comb}}$ (kcal/mol)

$(\text{CH}_2)_n$ n	Calculado	Experimental	Diferencia (Tensión total)	Tensión por CH_2
3	-472.2	-499.8	27.6	9.2
4	-629.6	-655.9	26.3	6.6
5	-787.0	-793.5	6.5	1.3
6	-944.4	-944.5	0.1	0.0
7	-1101.8	-1108.2	6.4	0.9
8	-1259.2	-1269.2	10.0	1.3
9	-1416.6	-1429.5	12.9	1.4
10	-1574.0	-1586.0	14.0	1.4
11	-1731.4	-1742.4	11.0	1.1
12	-1888.8	-1891.2	2.4	0.2
14	-2203.6	-2203.6	0.0	0.0

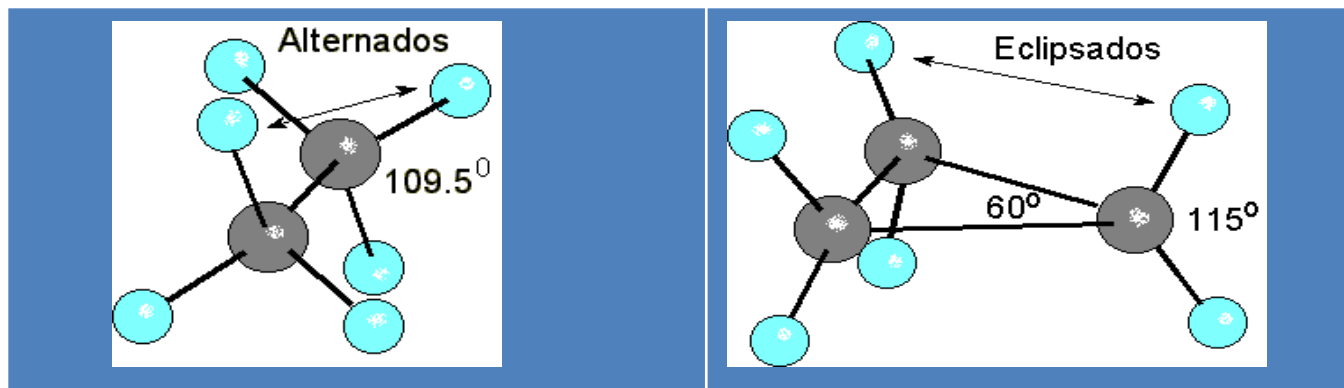


En el caso del ciclopropano la combustión es más exotérmica de lo esperado. Esto quiere decir que el ciclopropano no posee tres grupos CH₂ "normales" sino que su disposición, formando el anillo de tres miembros, resulta más alta en energía (menos estable) de lo esperado. La diferencia de energía refleja la tensión que existe en el anillo de ciclopropano.

Calores de formación del propano y ciclopropano



La tensión de anillo



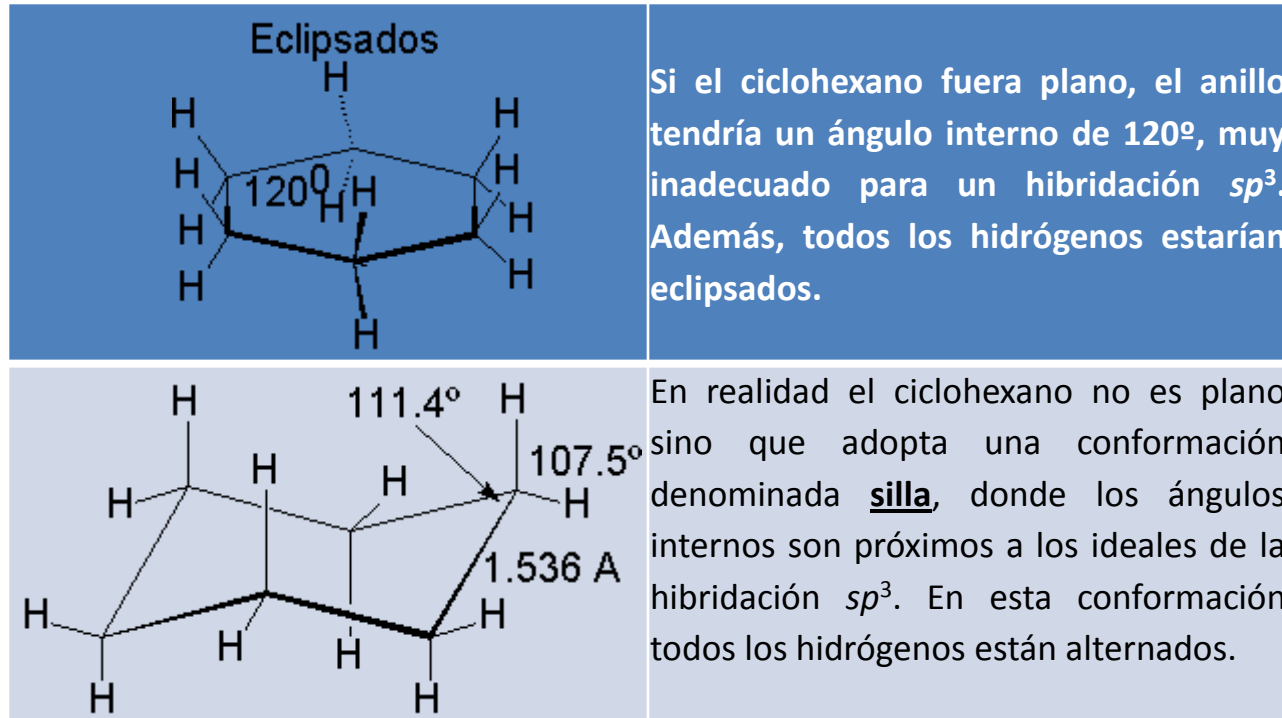
En un alcano acíclico el solapamiento frontal de los orbitales híbridos sp^3 es máximo, dando lugar a un enlace C-C de gran fortaleza ($DH^\circ_{C-C} = 90 \text{ kcal/mol}$). Por otra parte, los hidrógenos pueden adoptar una conformación alternada donde minimicen sus interacciones estéricas y orbitálicas.

El ángulo interno del ciclopropano es de 60° , mucho más pequeño que el ángulo natural de los híbridos sp^3 (109.5°). Por tanto el solapamiento no puede ser frontal y es más imperfecto que en un alcano acíclico. Esto se demuestra experimentalmente porque el enlace C-C es mucho más débil ($DH^\circ_{C-C} = 65 \text{ kcal/mol}$) que en un alcano acíclico.

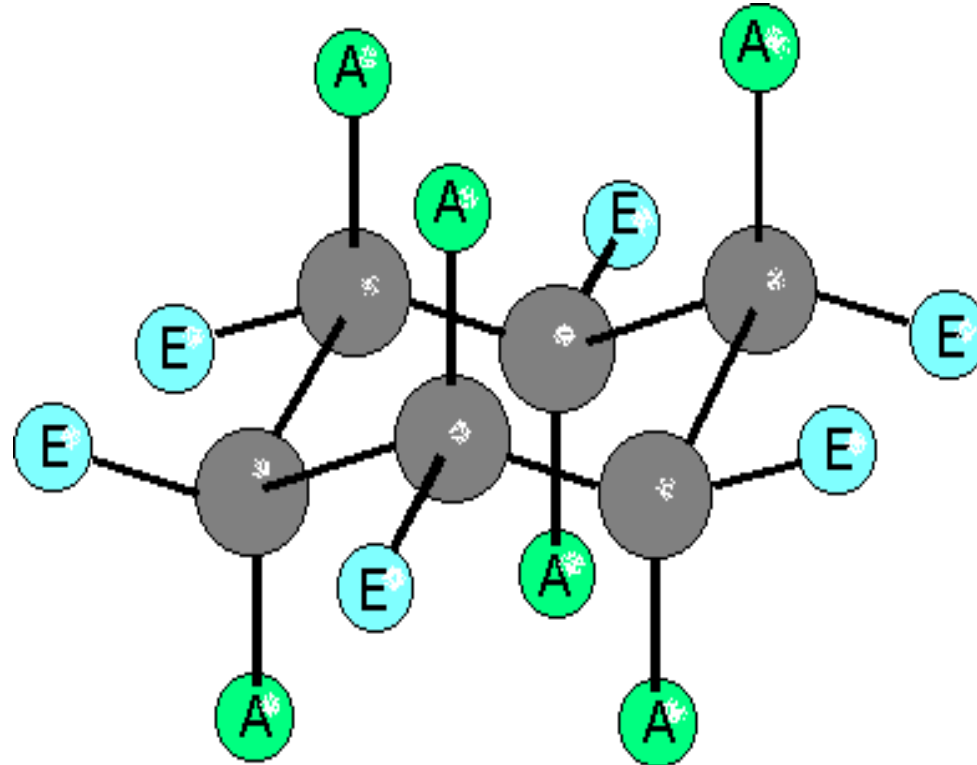
Ciclohexano

El ciclohexano es especial puesto que no tiene tensión de anillo. Probablemente esta es la causa de que sea una unidad muy abundante en sustancias naturales.

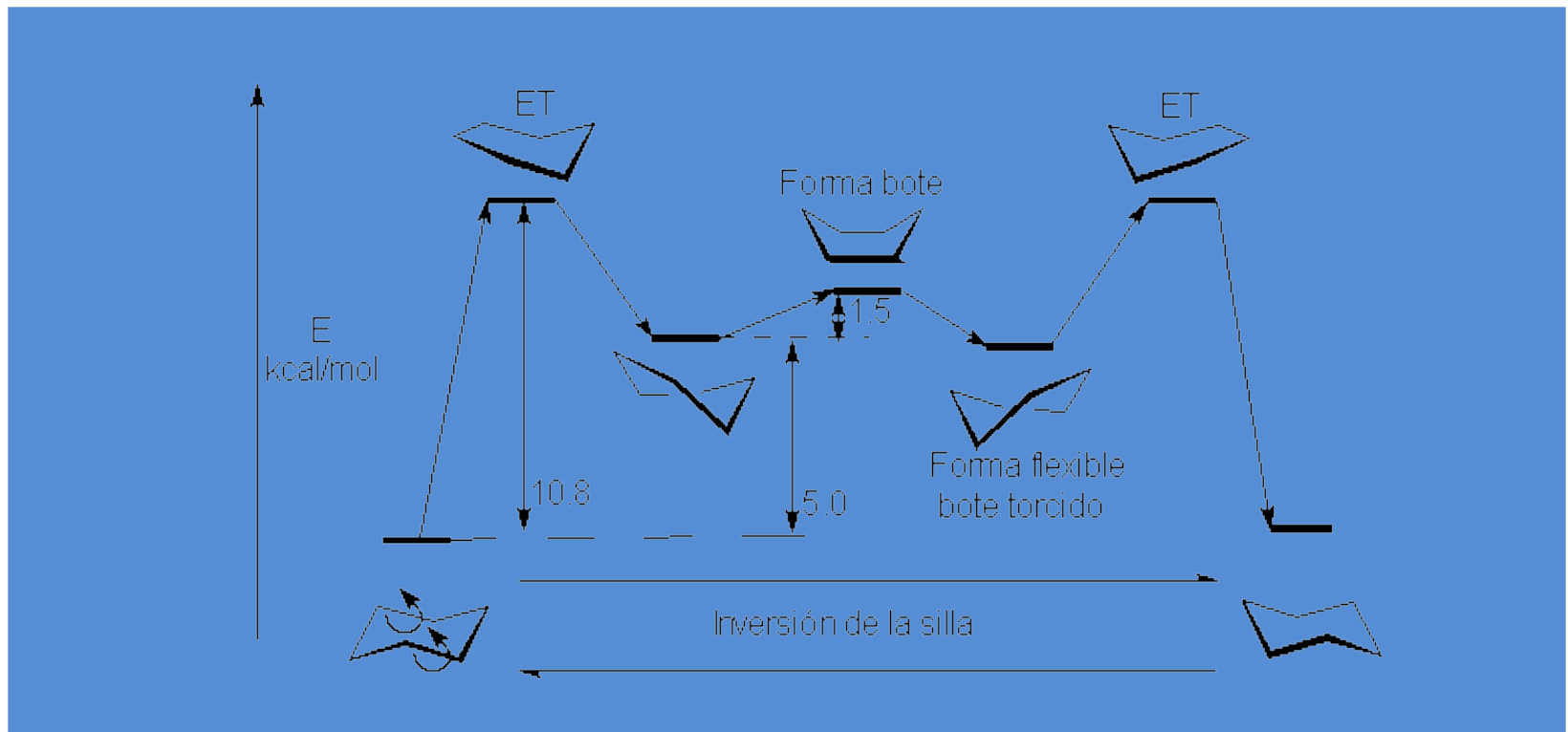
¿Por qué?



Distinción de las posiciones las ecuatoriales y axiales.

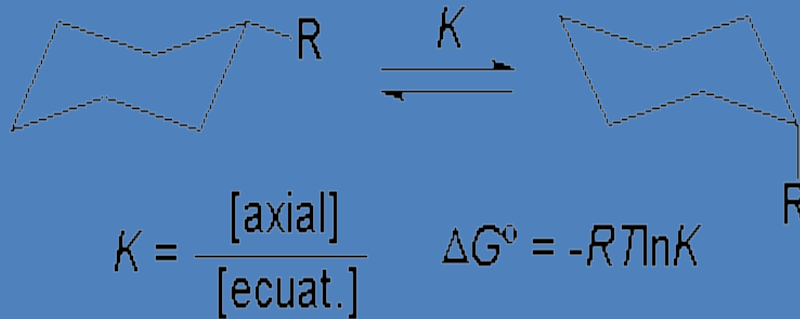


El ciclohexano está constituido por enlaces sencillos, la rotación de los mismos es posible y da lugar a un equilibrio conformacional en el que la silla se invierte.



Equilibrios axial-ecuatorial

Cuando el ciclohexano tiene un sustituyente, las dos sillas en equilibrio dejan de estar degeneradas en energía.



Energías conformacionales de varios grupos funcionales

R	ΔG° (kcal/mol)	R	ΔG° (kcal/mol)
<u>H</u>	0	<u>F</u>	0.25
<u>CH₃</u>	1.75	<u>Cl</u>	0.52
<u>CH₃CH₂</u>	1.75	<u>Br</u>	0.55
<u>(CH₃)₂CH</u>	2.20	<u>I</u>	0.46
<u>(CH₃)₃C</u>	>5	<u>OH</u>	0.94
<u>CO₂H</u>	1.41	<u>CH₃O</u>	0.75
<u>CO₂CH₃</u>	1.29	<u>NH₂</u>	1.40

La conformación con el sustituyente en ecuatorial es más estable.

2.3 HIDROCARBUROS AROMATICOS

Compuestos aromáticos

El benceno y sus derivados constituyen la que se denomina **serie aromática**. La característica de dicha serie se denomina **aromaticidad**. Los radicales procedentes de la serie aromática se denominan **radicales arilo**.

Un **compuesto aromático**, se puede definir como un compuesto cíclico que contiene dobles enlaces conjugados y que tiene una energía de resonancia inusualmente elevada.

Propiedades físicas

- La serie aromática se caracteriza por una **gran estabilidad** debido a las **múltiples formas resonantes** que presenta.
- Muestra muy **baja reactividad a las reacciones de adición**.
- El benceno es una molécula plana con un alto grado de saturación lo cual **favorece las reacciones de sustitución**. Es un **líquido menos denso que el agua y poco soluble en ella**. Es **muy soluble en otros hidrocarburos**.
- El benceno es **bastante tóxico** para el hombre.

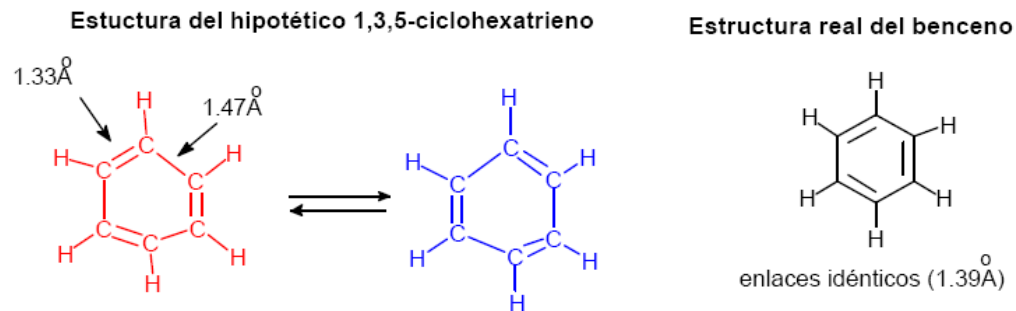
Introducción: el descubrimiento del benceno

- El benceno se aisló por primera vez en 1825 por Michael Faraday por condensación de una mezcla aceitosa obtenida del gas del alumbrado. El análisis elemental indicó que poseía una relación inusual de carbono-hidrogeno de 1:1, lo que corresponde a una fórmula empírica CH.
- La síntesis de este compuesto se consiguió en 1834 por Eilhard Mitscherlich al calentar ácido benzoico, aislado de la goma de benjuí, en presencia de cal. En inglés benjuí es *benzoin* y como *el nuevo compuesto derivaba de la goma de benjuí*, se le denominó en inglés *benzene*.
- Al igual que Faraday, Mitscherlich encontró que la fórmula empírica era CH. Utilizando un medidor de densidad de vapor, determinó que la masa molecular era aproximadamente 78, lo que corresponde a una fórmula molecular de C_6H_6 .

- En la última parte del siglo XIX se descubrieron muchos otros compuestos que parecían estar relacionados con el benceno. pues tenían bajas relaciones hidrógeno/carbono y aromas agradables, razón por la cual se denominó a este grupo de compuestos como hidrocarburos aromáticos.
- El término aromático se aplica en la actualidad a una serie de compuestos cuya estabilidad y reactividad es semejante a la del benceno, independientemente de su olor.

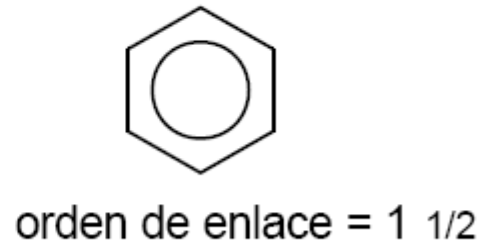
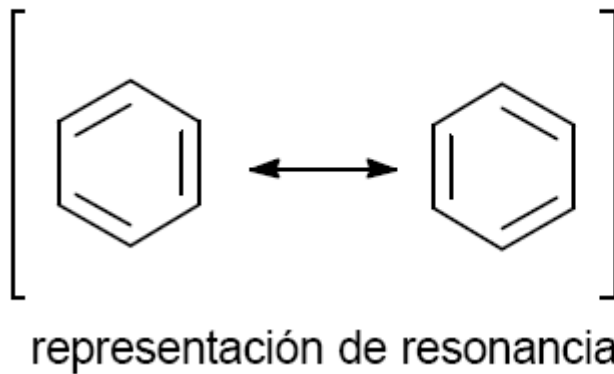
La estructura del benceno

- La primera estructura para el benceno fue propuesta por el químico alemán Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) en 1865 y consistía en una mezcla en equilibrio de dos ciclohexatrienos, formados con enlaces sencillos y dobles alternados.
- En la estructura de Kekulé los enlaces sencillos serían más largos (1.47 \AA) que los enlaces dobles (1.33 \AA). Cuando se desarrollaron los métodos físicos de determinación estructural y se pudo medir la distancia de enlace C-C del benceno se encontró que todas las distancias eran iguales y median 1.39 \AA , que es un promedio entre la distancia de un enlace doble (1.33 \AA) y un enlace simple (1.47 \AA).



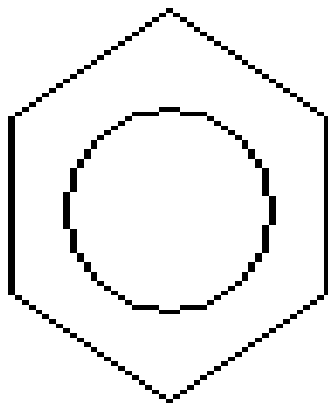
Representación por resonancia del benceno

Diferentes representaciones del benceno

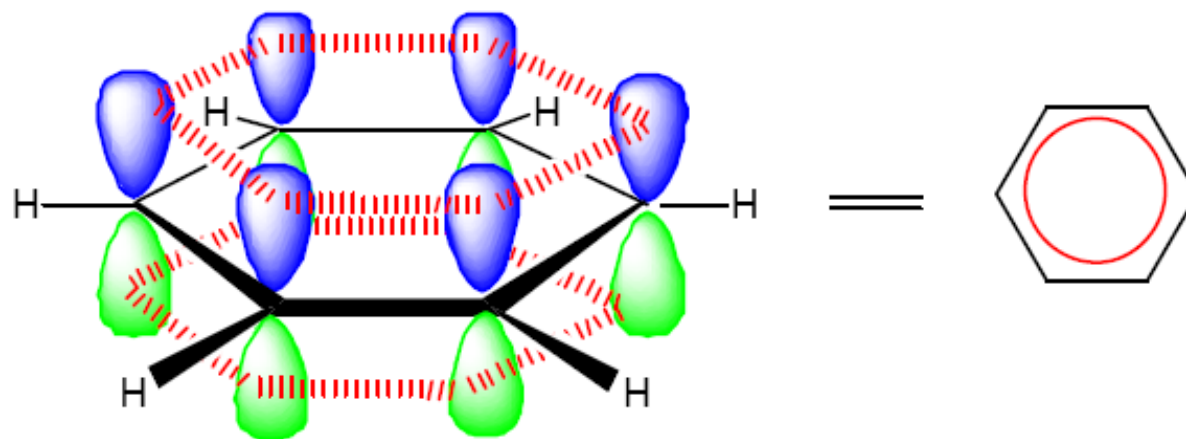


El benceno es un anillo formado por seis átomos de carbono con hibridación sp^2 , unidos cada uno de ellos a un átomo de hidrógeno. La longitud de todos los enlaces carbono-carbono es de 1.397 Å y todos los ángulos de enlace son de 120° .

Cada átomo de carbono sp^2 tiene un orbital p sin hibridar, perpendicular al plano del anillo, y seis electrones que ocupan este círculo de orbitales p .



Representación de la densidad electrónica π del benceno

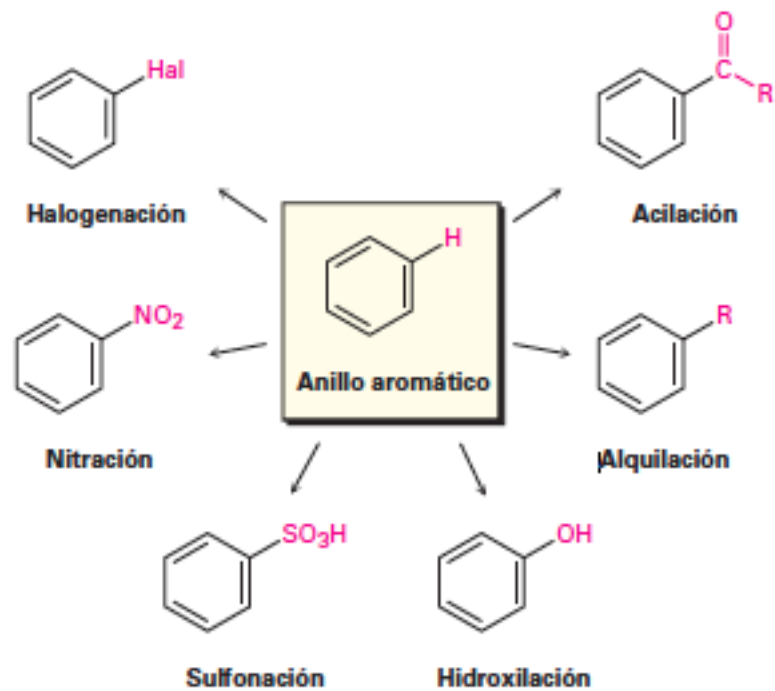


Representación de la densidad electrónica π del benceno

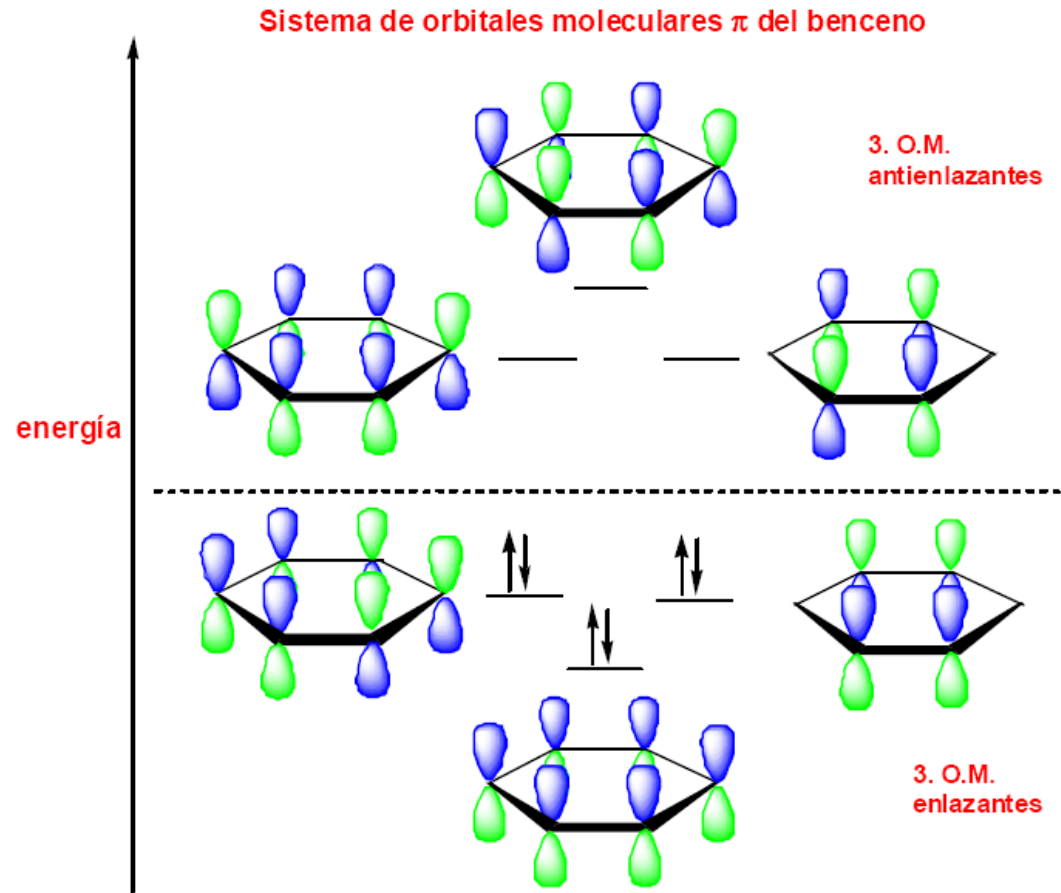


Reactividad del benceno

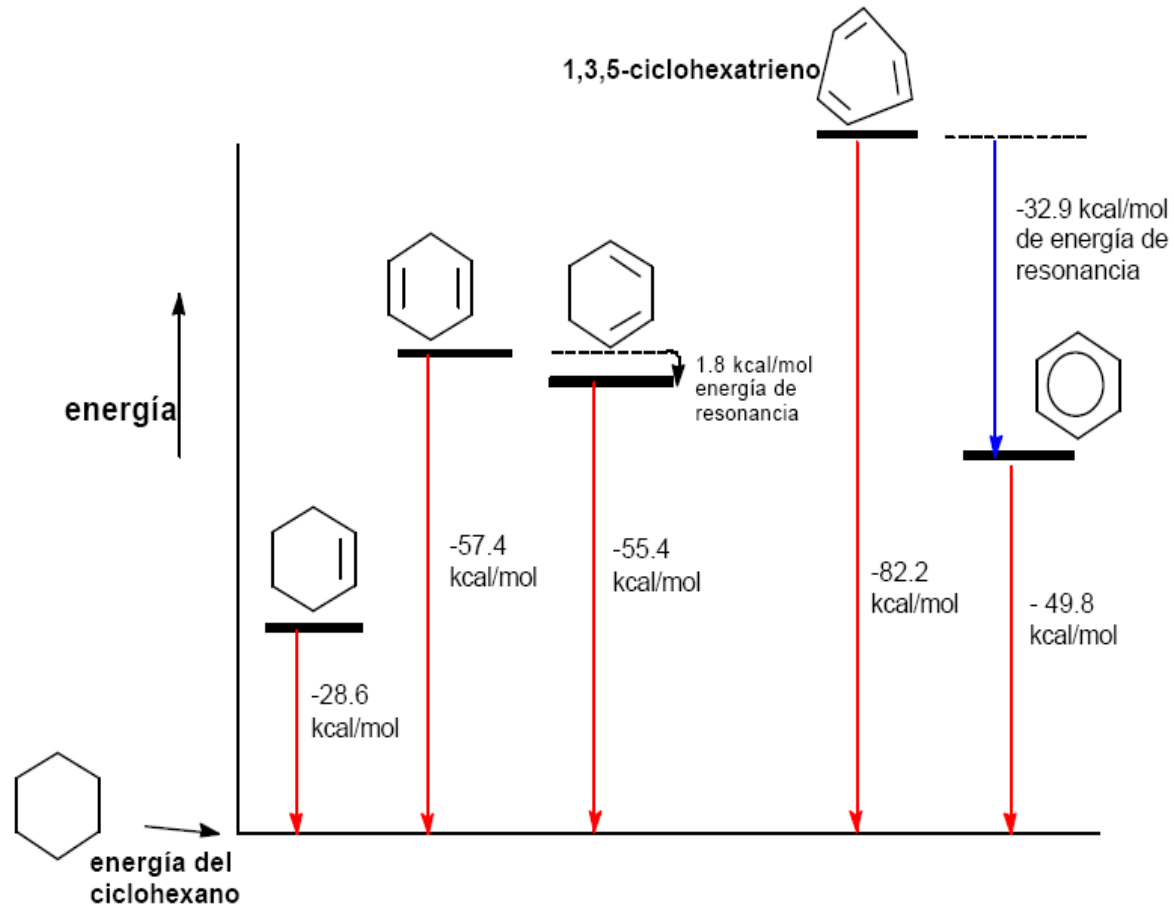
Aparte de las características físicas del benceno, que no resultan explicadas por las estructuras de 1,3,5-ciclohexatrieno, existen una serie de propiedades químicas del benceno que tampoco resultan explicadas por las estructuras de enlaces dobles alternados que propuso Kekulé. Por ejemplo, el benceno no reacciona con halógenos (X_2 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) o con haluros de hidrógeno (HX , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) como lo haría un compuesto poliénico. Además, la hidrogenación del benceno es mucho más lenta que la de los alquenos y requiere condiciones muy drásticas: alta presión de hidrógeno y empleo de catalizadores muy activos.



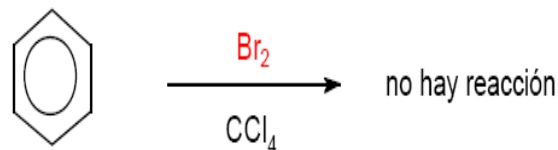
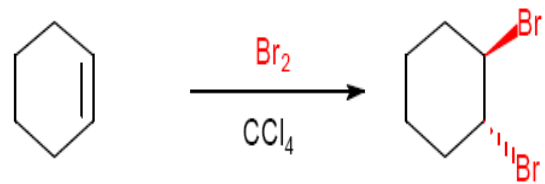
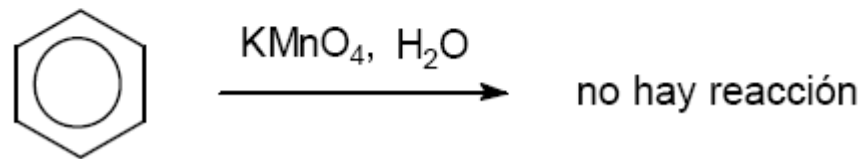
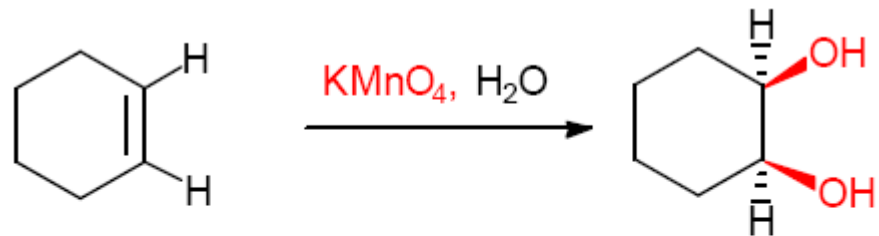
Orbitales moleculares del benceno

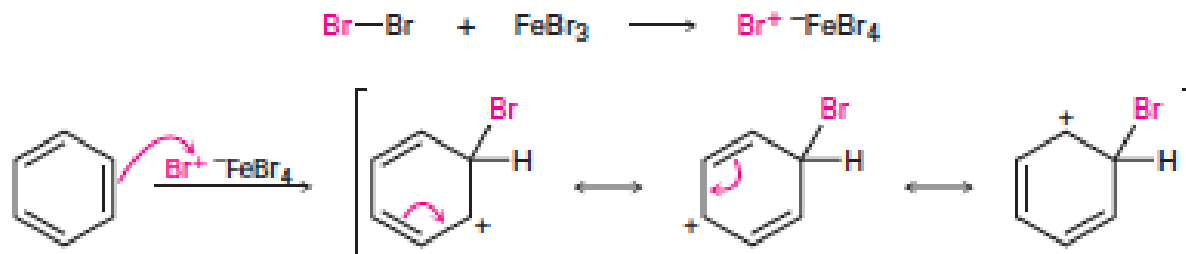
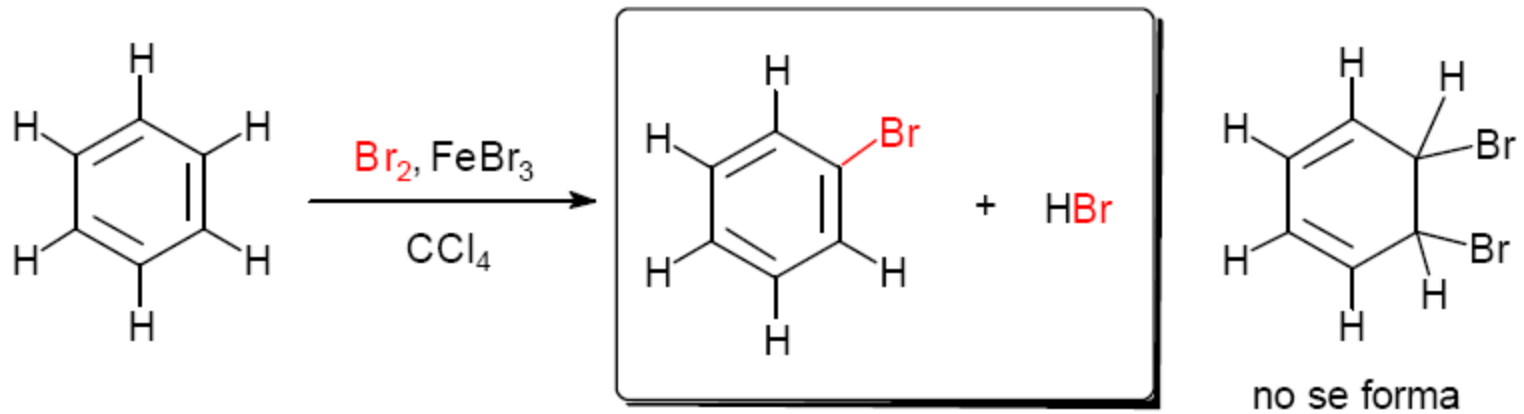


Calores de hidrogenación



Comparación entre la reactividad química del benceno y la de los alquenos.





Generalización de la aromaticidad: Regla de Hückel.

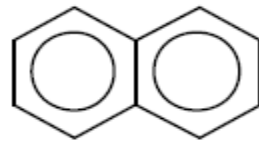
Para que un compuesto sea aromático, y por tanto posea una elevada estabilidad termodinámica y una reactividad química diferente de la de los alquenos y polienos conjugados, debe cumplir las siguientes condiciones:

1. Su estructura debe ser cíclica y debe contener enlaces dobles conjugados.
2. Cada átomo de carbono del anillo debe presentar hibridación sp^2 , u ocasionalmente sp , *con al menos un orbital p no hibridado.*
3. Los orbitales p *deben solaparse para formar un anillo continuo de orbitales paralelos.* La estructura debe ser plana o casi plana para que el solapamiento de los orbitales p *sea efectivo.*
4. Además debe cumplir la regla de Hückel cuyo enunciado es el siguiente:
Para que un compuesto sea aromático el número de electrones p en el sistema cíclico tiene que ser $4n+2$, siendo n un número entero.

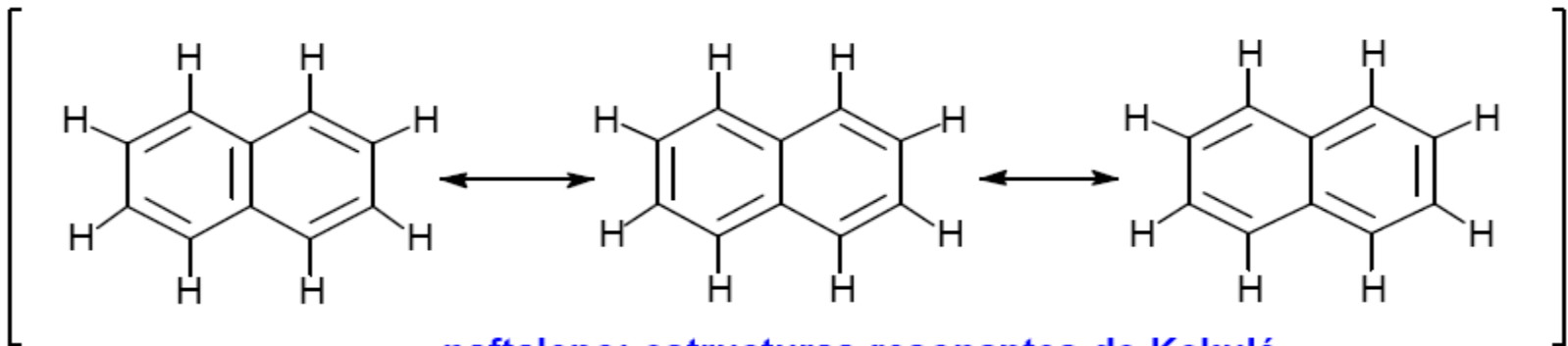
Si el número de electrones p en el sistema cíclico es $4n$, siendo n un número entero, el compuesto es antiaromático.

Sistemas de anillos condensados.

Los anillos fusionados son aquellos que comparten dos átomos de carbono y un enlace entre ellos. Los compuestos formados por dos o más anillos de benceno fusionados se denominan hidrocarburos aromáticos polinucleares.

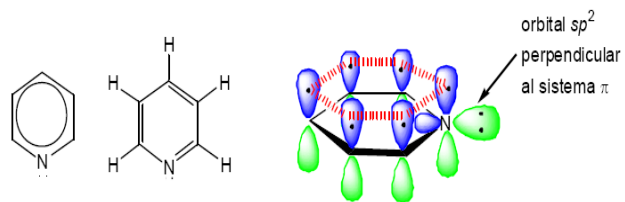


naftaleno

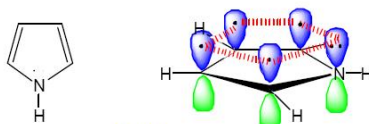


naftaleno: estructuras resonantes de Kekulé

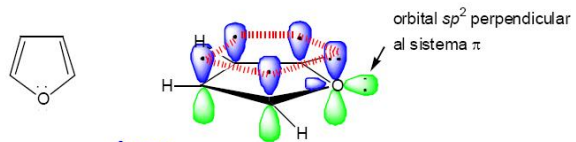
Compuestos heterocíclicos aromáticos.



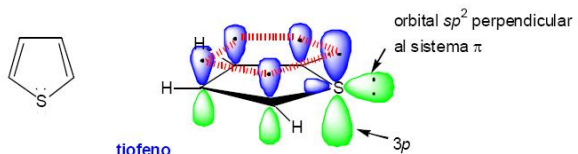
piridina



pirrol



furano



tiofeno

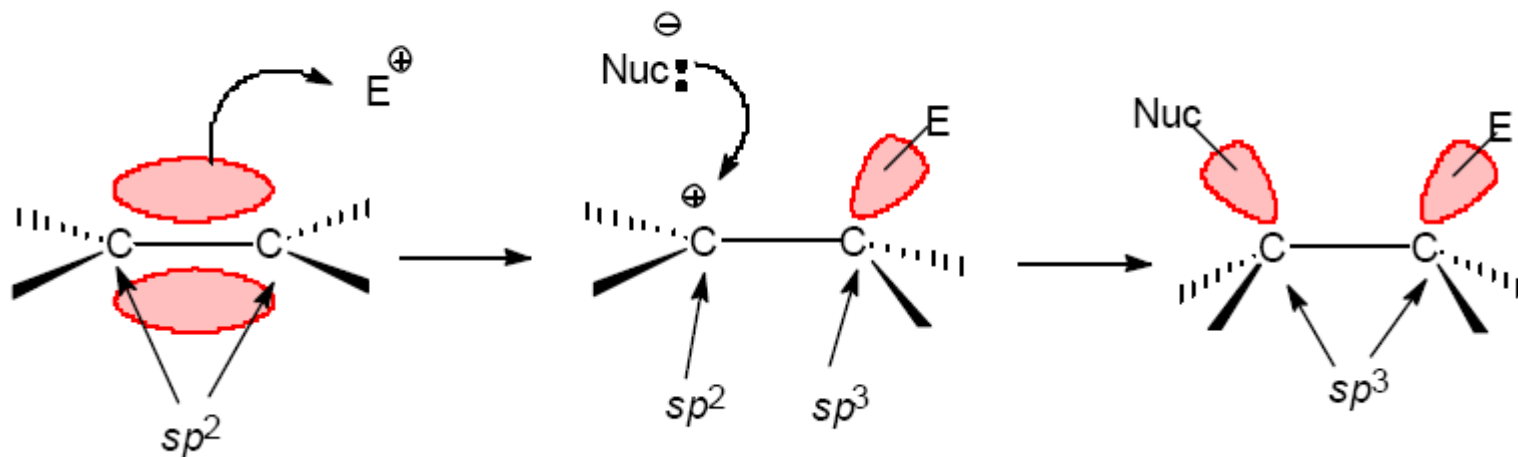
Reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática

- a) Halogenación: un átomo de bromo (Br), cloro (Cl) o yodo (I) sustituye a un hidrogeno.
- b) Nitración: un grupo nitro (NO_2) sustituye a un hidrogeno
- c) Sulfonación: un grupo acido sulfónico (SO_3H) sustituye a un hidrogeno.
- d) Alquilación de Friedel-Crafts: un grupo alquilo (R) sustituye a un hidrogeno.
- e) Acilación de Friedel-Crafts: un grupo acilo ($\text{RC}=\text{O}$) sustituye a un hidrogeno.

Todas estas reacciones se efectúan con el mismo mecanismo en dos pasos.

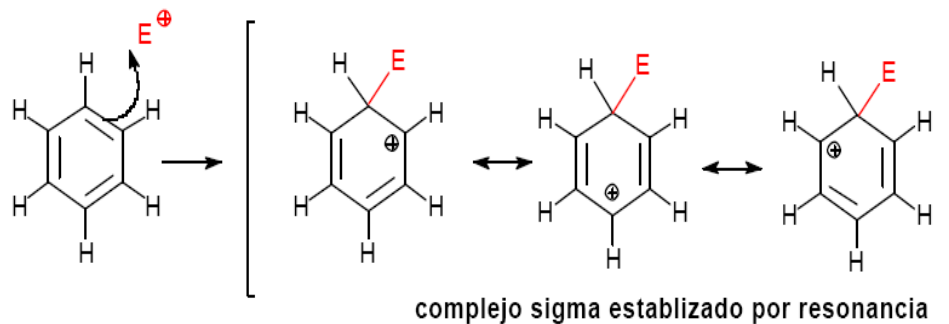
Mecanismo de la sustitución electrofílica aromática

Mecanismo de la adición electrofílica a un alqueno

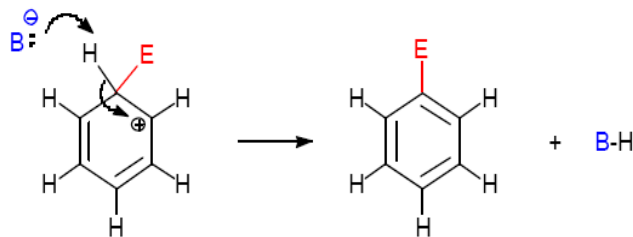


Mecanismo de la Sustitución Electrofílica Aromática

1º. Adición del electrófilo al anillo aromático



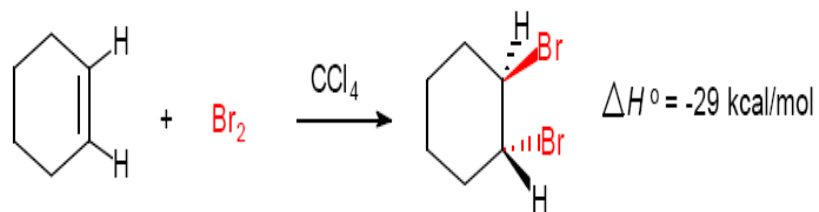
2º. Pérdida de protón en el complejo sigma y recuperación de la aromaticidad



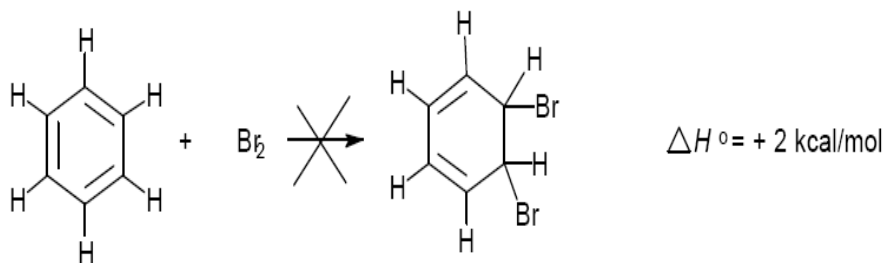
ataque de la base al
complejo sigma

Reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática

a).- Halogenación: bromación del benceno

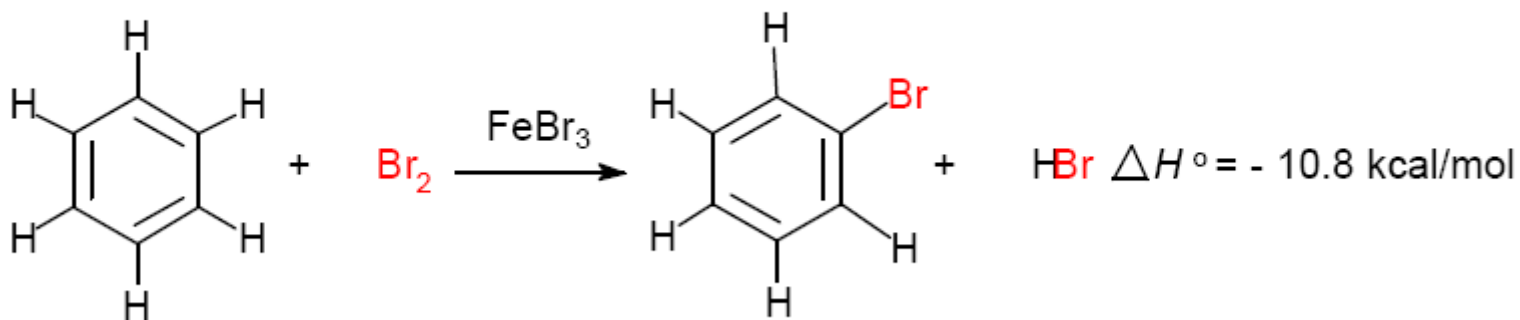


La reacción de adición de Br_2 al benceno no tiene lugar



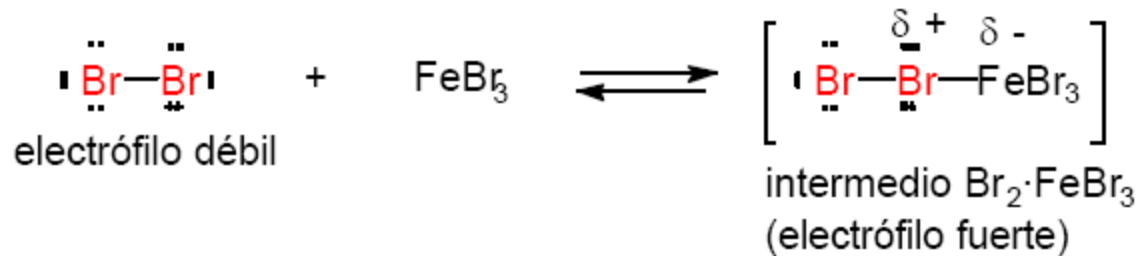
Para que el benceno reaccione con el bromo el proceso se debe efectuar en presencia de un ácido de Lewis, como el tribromuro de hierro (FeBr_3), y el producto de la reacción es un producto de sustitución: el bromobenceno.

El Br_2 reacciona con el benceno mediante un proceso $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$



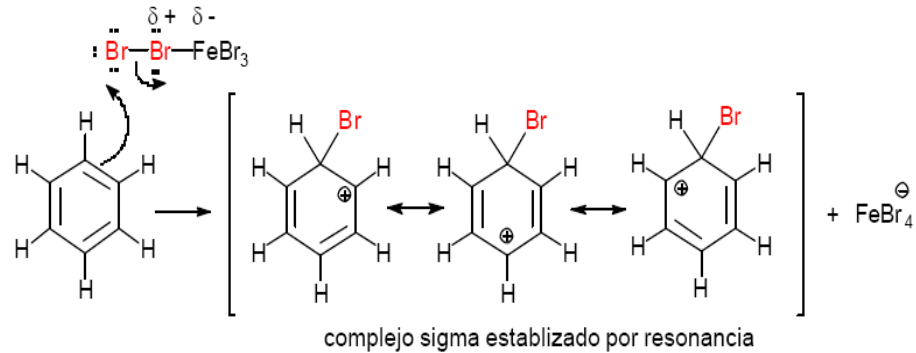
La bromación o cloración necesita un catalizador que es un ácido de Lewis como el bromuro férrico o el cloruro férrico.

¿Por qué se requiere un catalizador la reacción de benceno con Br₂ o con Cl₂ si la reacción de un alqueno con esos reactivos no lo requiere?



Reacción de bromación SEAr del benceno

1º. Ataque del benceno al intermedio electrofílico



2º. Ataque de la base y recuperación de la aromaticidad

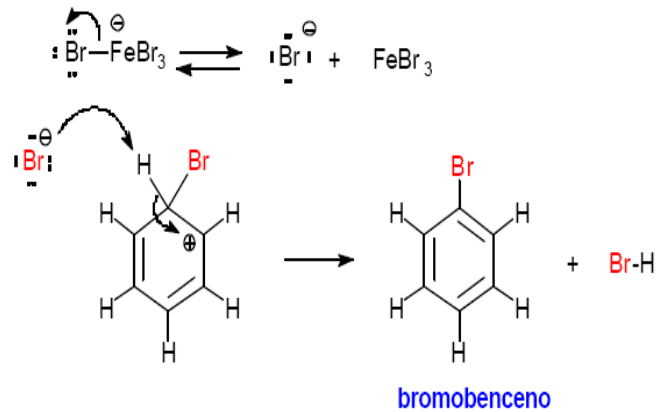
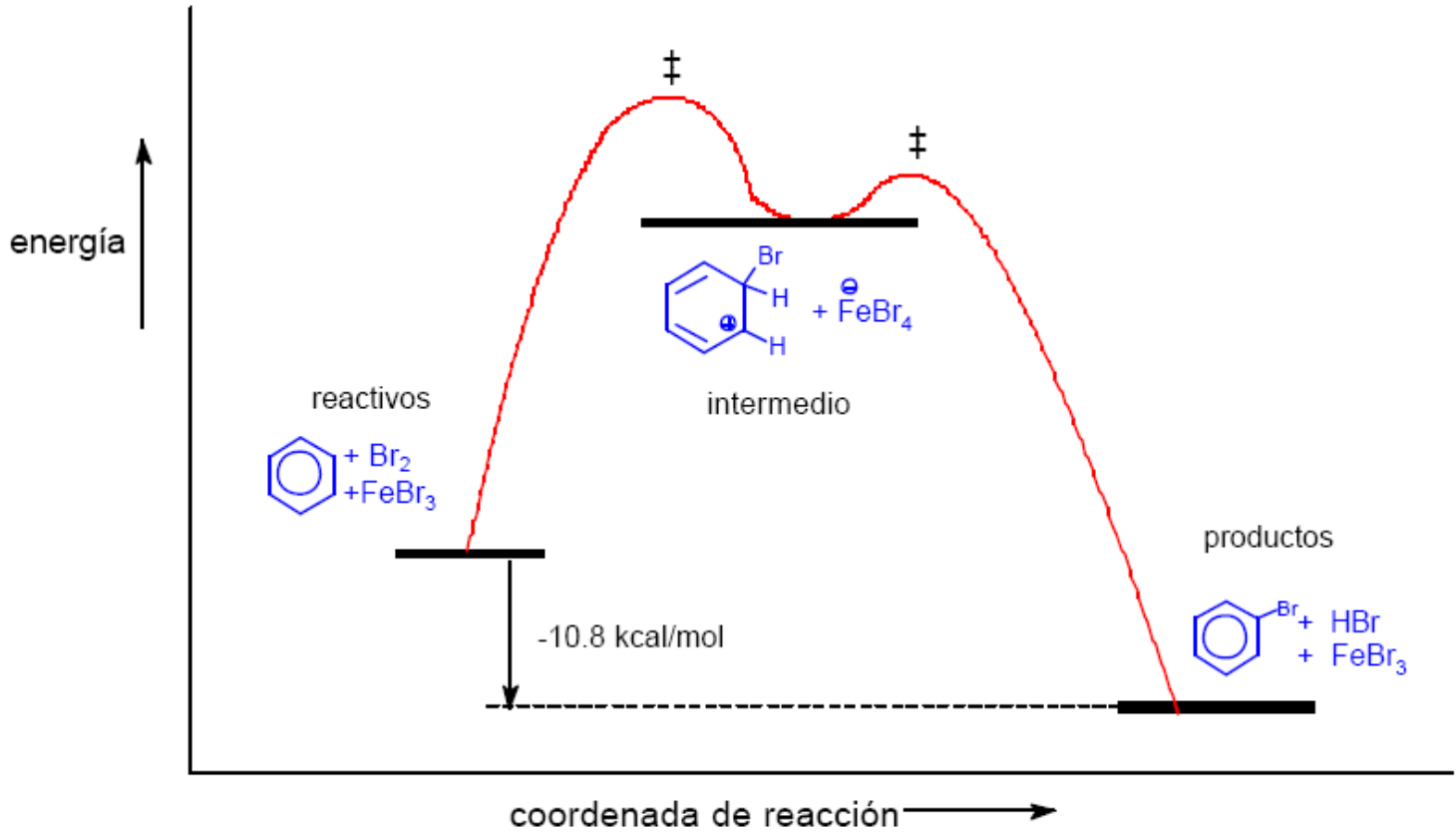
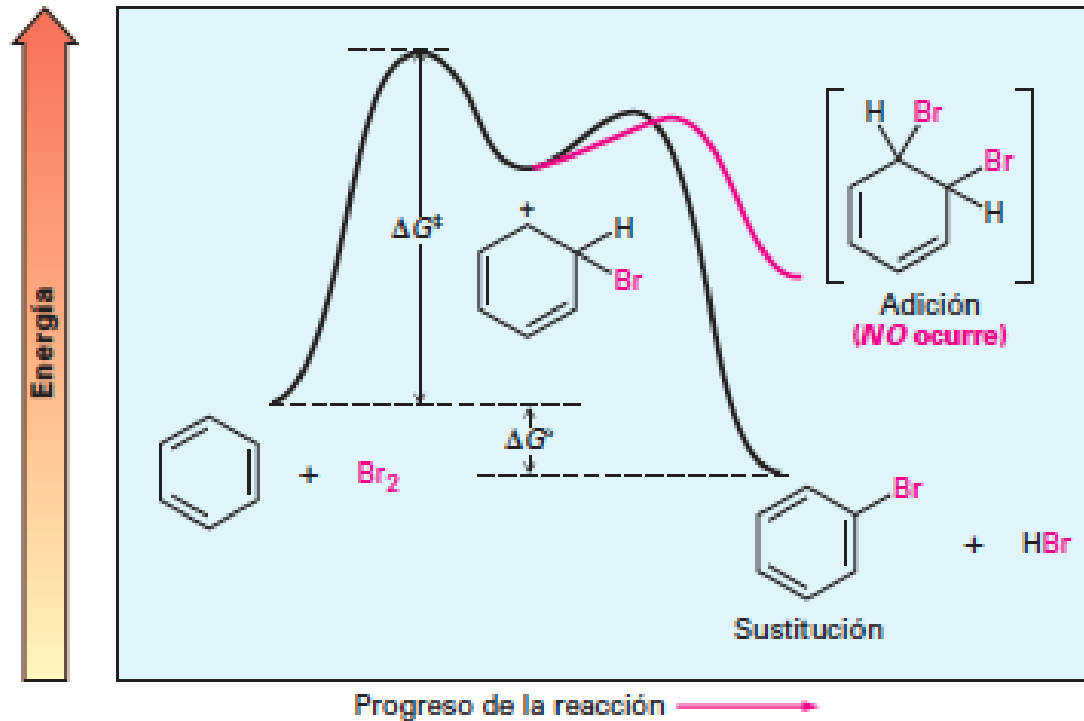


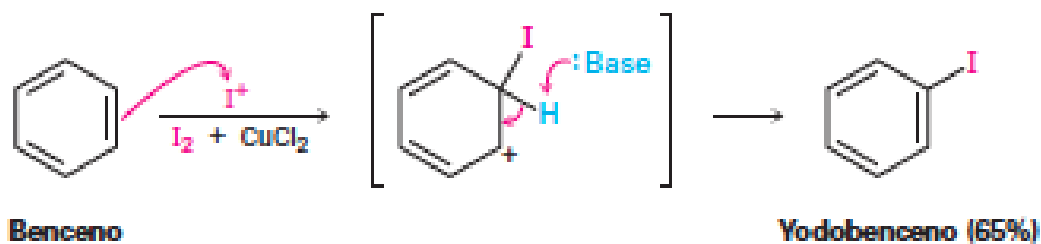
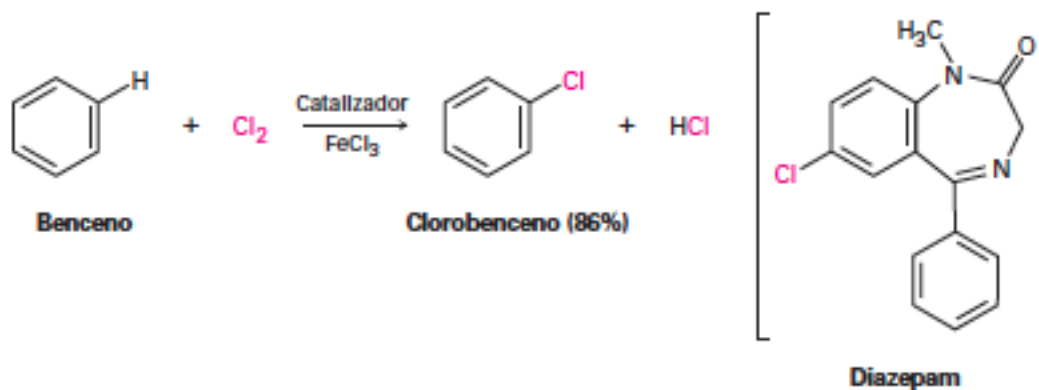
Diagrama de energía de la bromación del benceno

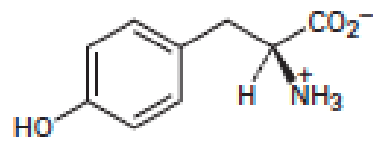


Un diagrama de energía para la bromación electrofílica del benceno, el proceso completo es exergónico.

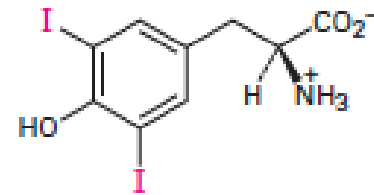
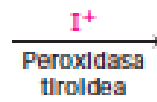


Cloración y yodación aromáticas

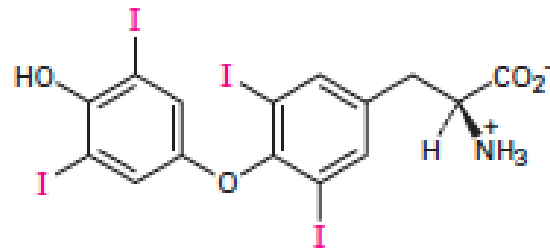




Tirosina



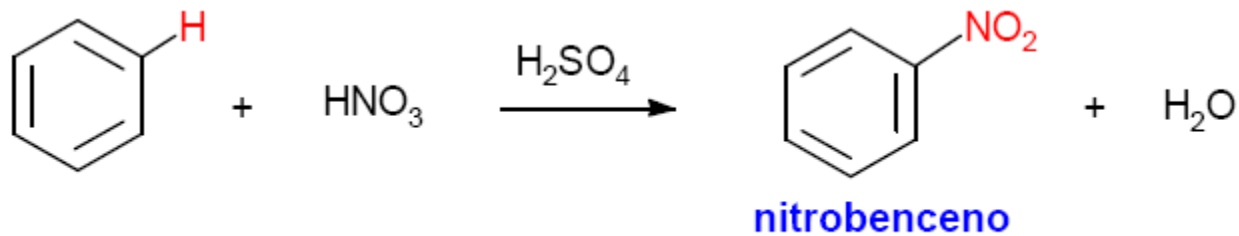
3,5-diyodotirosina



Tiroxina
(una hormona tiroidea)

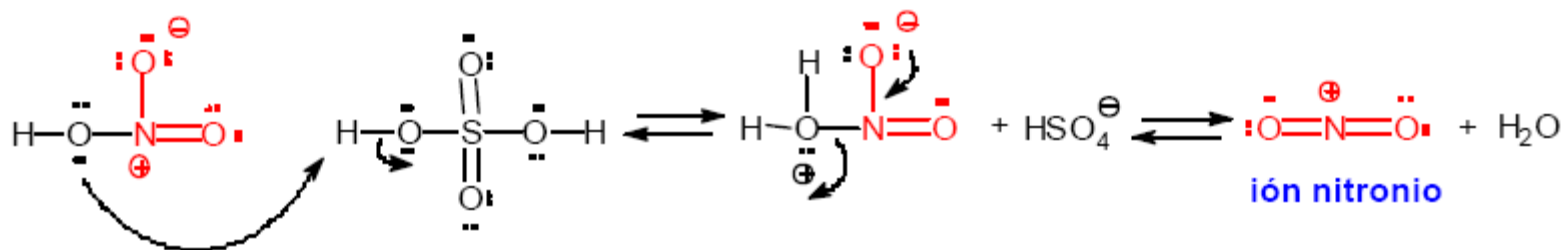
b).- Nitración del benceno

La nitración del benceno con ácido nítrico requiere ácido sulfúrico como catalizador.



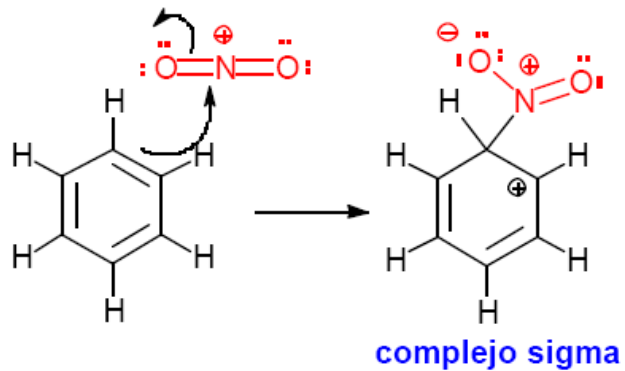
El ácido sulfúrico reacciona con el ácido nítrico generando el ion nitronio (+NO₂), que es el electrófilo de la reacción de sustitución electrofílica aromática.

Generación del ion nitronio

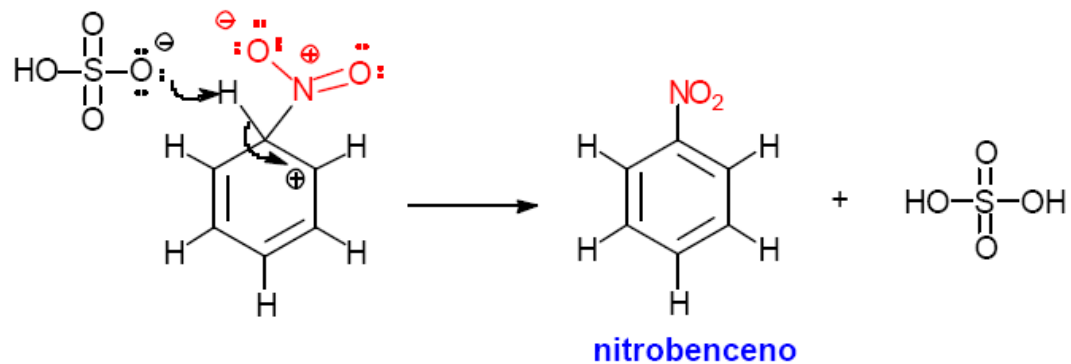


Mecanismo de reacción de nitración

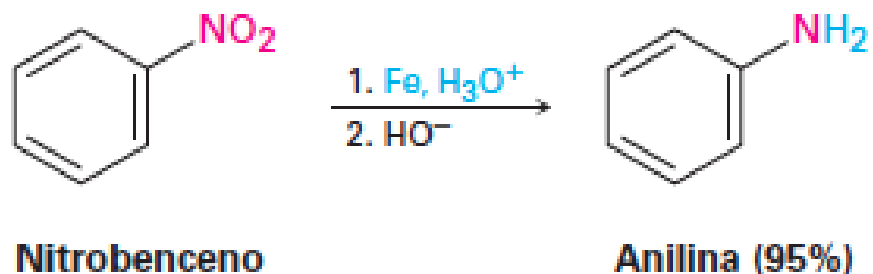
1°. Ataque del anillo aromático al ión nitronio



2°. Pérdida de próton y formación del nitrobeneno



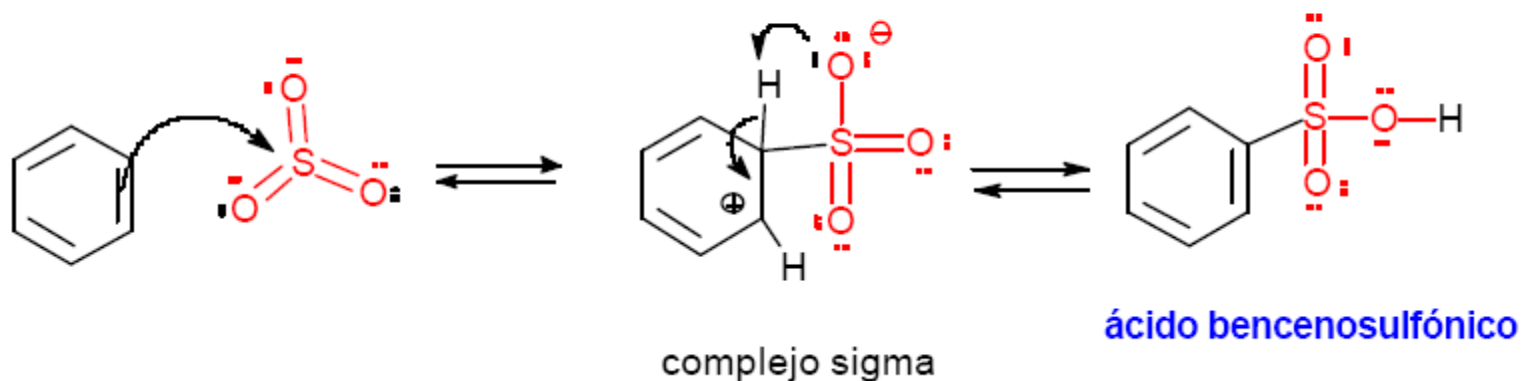
La nitración de un anillo aromático no ocurre en la naturaleza, pero es particularmente importante en el laboratorio debido a que el producto sustituido por un grupo nitro puede reducirse por reactivos como hierro, estaño, o SnCl_2 para producir una arilamina, ArNH_2 . La

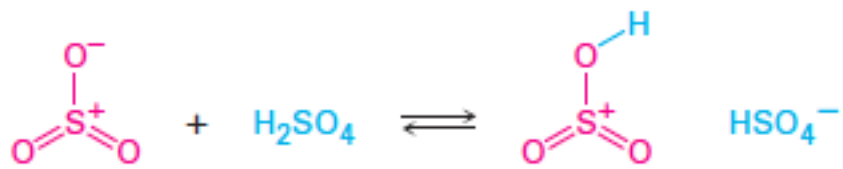


c).- Sulfonación del benceno

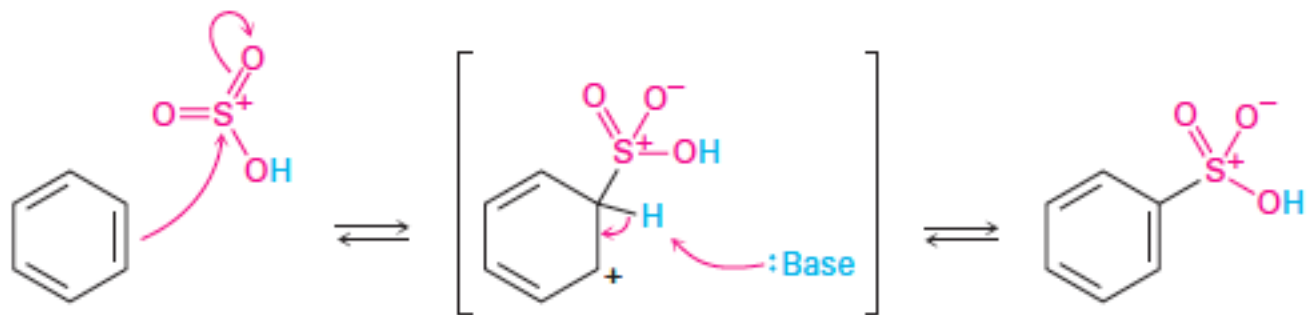
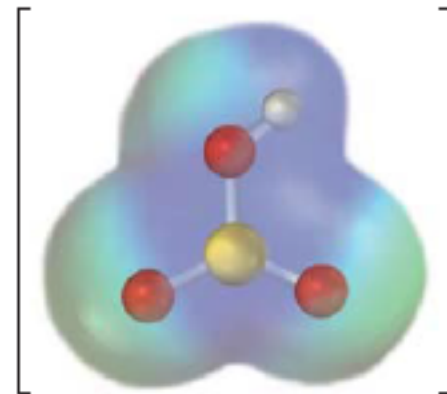
Para sulfonar anillos aromáticos se usa ácido sulfúrico fumante, que es el nombre de una disolución al 7% de trióxido de azufre (SO_3) en H_2SO_4 o ácido sulfúrico concentrado. El electrófilo reactivo es HSO_3^+ o SO_3

Mecanismo de la reacción de sulfonación



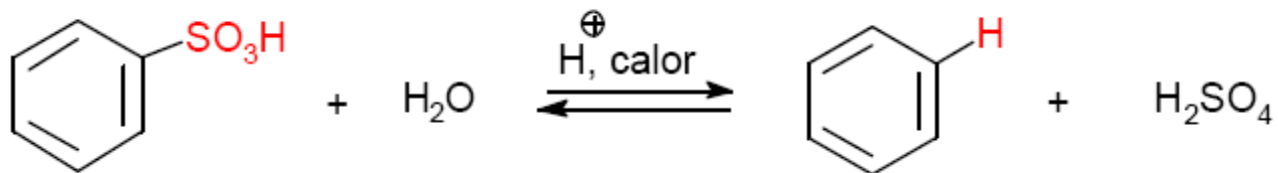


Trióxido de azufre

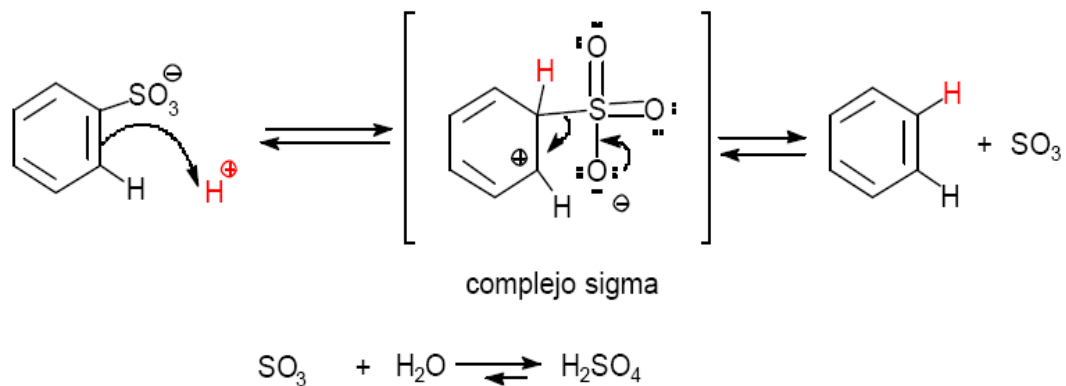


Ácido bencensulfónico

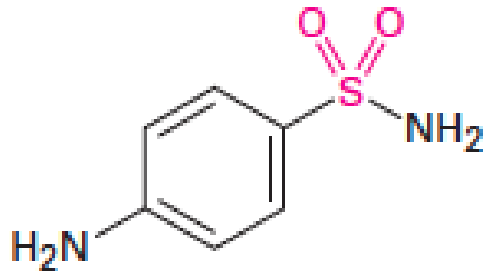
La reacción de sulfonación es reversible y el grupo SO_3H se puede eliminar calentando el ácido bencenosulfónico en ácido sulfúrico diluido.



Mecanismo de la reacción de desulfonación



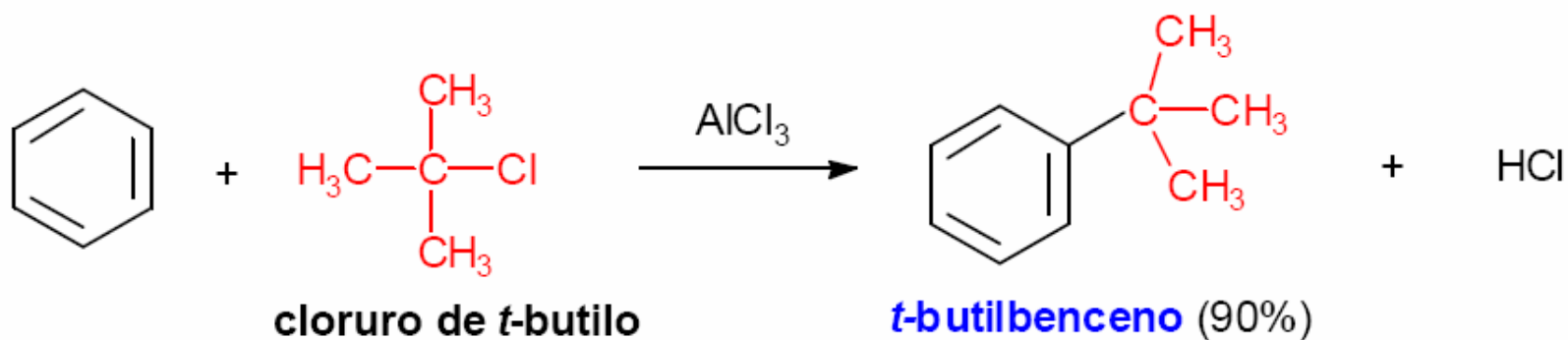
la sulfonación aromática no ocurre de manera natural pero se utiliza ampliamente en la preparación de colorantes y agentes farmacéuticos



Sulfanilamida (un antibiótico)

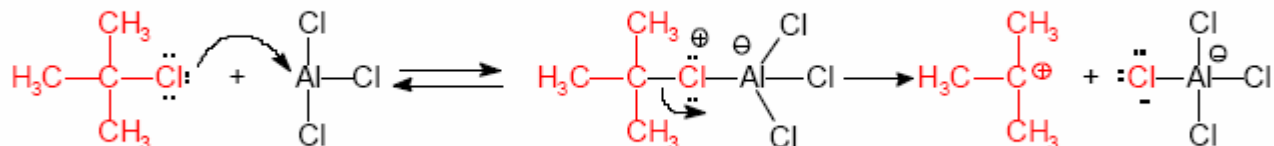
d) Alquilación de Friedel-Crafts

El benceno reacciona con halogenuros de alquilo, en presencia de ácidos de Lewis como el tricloruro de aluminio (AlCl_3) o el cloruro férrico (FeCl_3), para dar alquilbencenos.

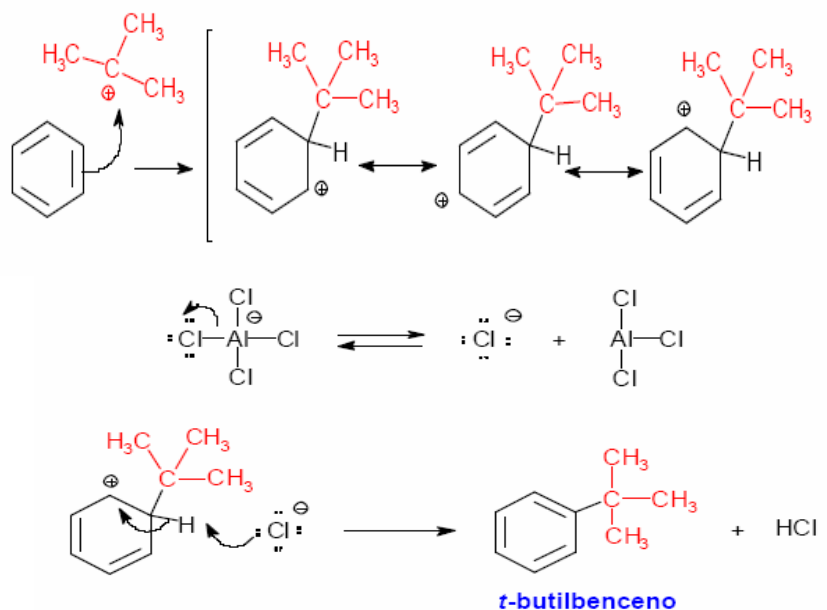


Mecanismo de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts

1º. Formación del carbocatión *t-butilo*



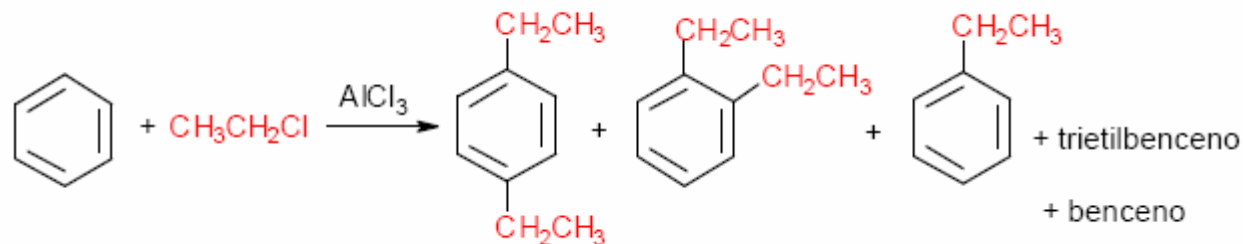
2º Reacción SEAr entre el catión *t-butilo* y el benceno



La reacción de alquilación de Friedel-Crafts tiene algunas limitaciones:

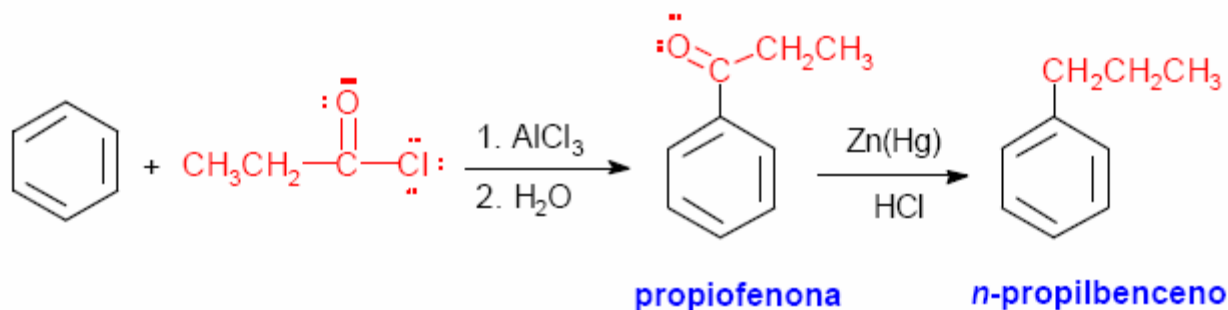
1. Sólo se lleva a cabo con benceno, con halobenzenos y con derivados activados del benceno. Con compuestos muy desactivados como el nitrobenzeno, los ácidos benzenosulfónicos o las fenilcetonas la reacción no funciona.
2. Como en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts participan carbocationes es posible la formación de productos resultantes de reacciones de transposición de estos intermedios. Por ejemplo, la reacción de alquilación de Friedel-Craft del benceno con cloruro de *n*-propilo *no proporciona el n-propilbenzeno sino el isopropilbenzeno*.
3. Otro de los inconvenientes de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts deriva de la capacidad activante de los grupos alquilo, que hacen que el producto de la reacción sea más reactivo que el material de partida y por lo tanto que sea difícil evitar las alquilaciones múltiples.

3. Otro de los inconvenientes de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts deriva de la capacidad activante de los grupos alquilo, que hacen que el producto de la reacción sea más reactivo que el material de partida y por lo tanto que sea difícil evitar las alquilaciones múltiples. Por ejemplo, la reacción de 1 mol de benceno con 1 mol de cloruro de etilo, en presencia de una cantidad catalítica de AlCl_3 , genera una mezcla de dietilbencenos, junto con pequeñas cantidades de etilbenceno, de trietilbenceno y de algo de benceno de partida.



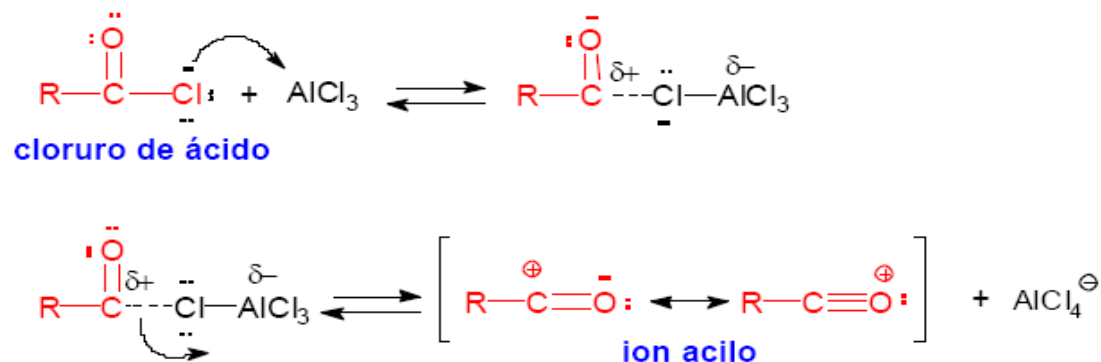
e). Acilación de Friedel-Crafts.

Los principales inconvenientes que presenta la reacción de alquilación de Friedel-Crafts se pueden evitar empleado la reacción de acilación de Friedel-Crafts.

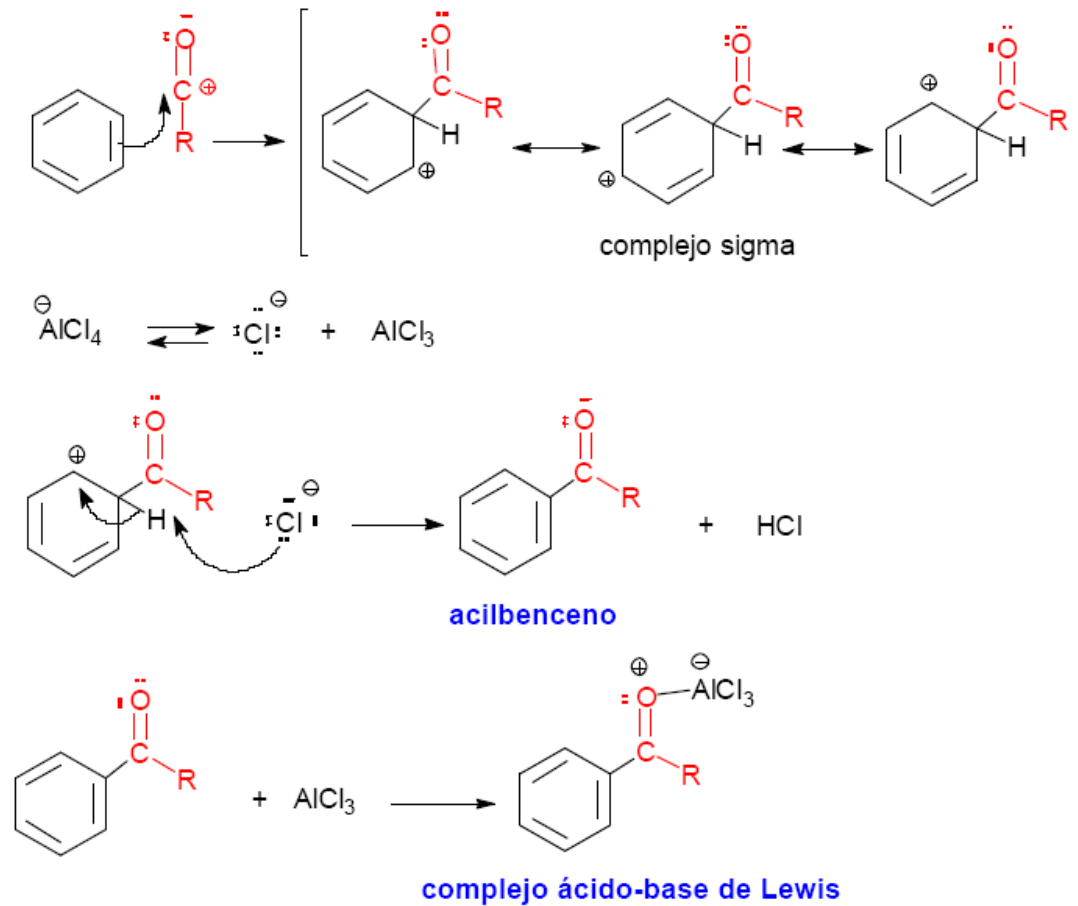


Mecanismo de la reacción de acilación de Friedel-Crafts

1º. Formación del intermedio electrofílico



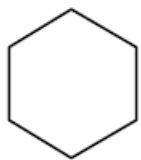
2. Reacción SEAr entre el benceno y el catión acilo



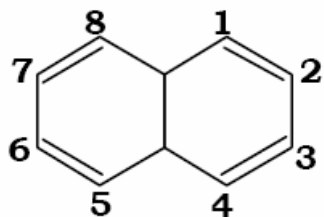
Nomenclatura de compuestos aromáticos

a) Sistemas anulares de hidrocarburos aromáticos

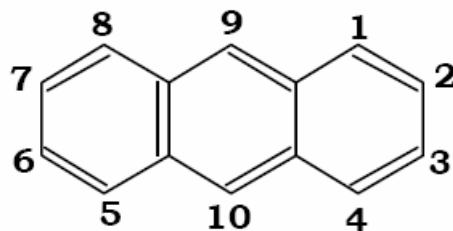
El benceno C_6H_6 es el anillo aromático más común. Existen diversos hidrocarburos aromáticos de anillos fusionados, de los cuales el naftaleno, el antraceno y el fenantreno son los más comunes. El sistema de numeración que se muestra se usa para designar derivados de estos tres compuestos



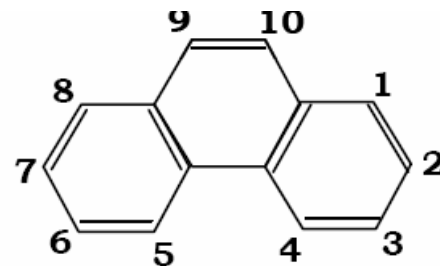
Benceno



Naftaleno



Antraceno

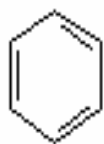


Fenantreno

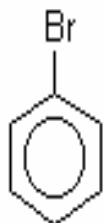
b) Bencenos monosustituídos

Derivados monosustituídos del benceno se nombran de la misma forma que otros hidrocarburos pero usando benceno como nombre padre. En bencenos sustituidos por grupos alquilo se nombran de dos formas diferentes dependiendo del tamaño del grupo alquilo.

- Si el sustituyente es pequeño (seis átomos de carbono o menos) el compuesto se nombra como un benceno sustituido por el grupo alquilo.
- Si el sustituyente tiene más de 6 carbonos, el compuesto se nombra como un alquilo sustituido por el benceno. Cuando el benceno se considera un sustituyente, se utiliza el nombre **fenil en el nombre del compuesto**.



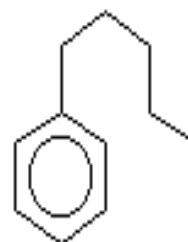
benceno



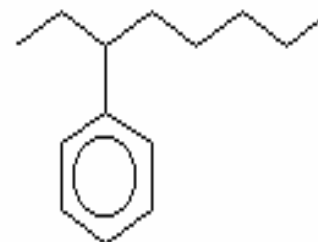
bromobenceno



nitrobenceno

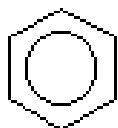


pentilbenceno

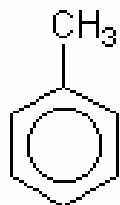


3-feniloctano

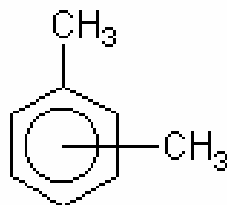
Existen también muchos otros compuestos con nombres comunes que son aceptados por la IUPAC. Algunos de ellos son los siguientes.



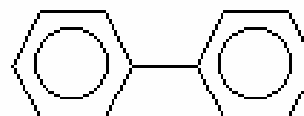
benceno



tolueno



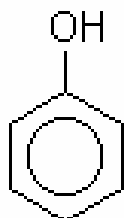
xileno (*o*, *m* y *p*-)



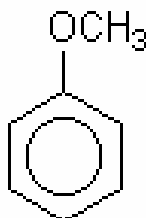
bifenilo



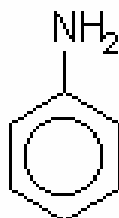
naftaleno



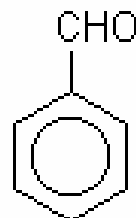
fenol



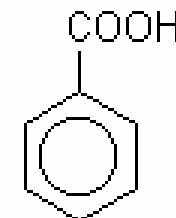
anisol



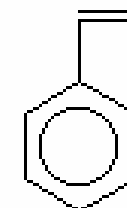
anilina



benzaldehído



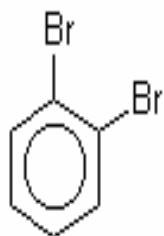
ácido benzóico



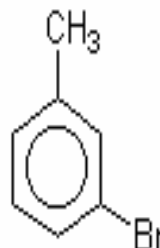
estireno

c) Bencenos disustituidos

Bencenos disustituidos se nombran utilizando los prefijos *orto-*, *meta-* y *para-* o simplemente *o-*, *m-* y *p-* como se ilustra a continuación:



orto-dibromobenceno
o-dibromobenceno



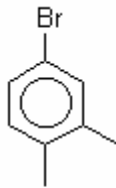
meta-bromotolueno
m-bromotolueno



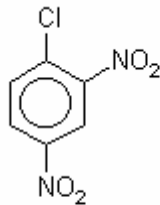
para-bromoclorobenceno
p-bromoclorobenceno

d) Bencenos polisustituídos

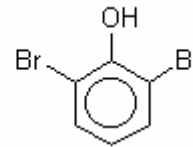
Si se tiene más de dos sustituyentes se nombran numerando la posición de cada sustituyente del anillo, de tal forma que resulten los números más bajos posibles. Los sustituyentes se listan alfabéticamente en el nombre del compuesto. También se puede usar como nombre padre del compuesto el nombre común de un benceno monosustituído (tolueno, fenol, anilina, etc.). En este caso, el sustituyente principal es el que le da el nombre característico al compuesto; como -OH para el fenol y -NH₂ para la anilina, y siempre recibe el índice 1.



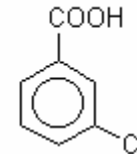
4-bromo-1,2-dimetil-
benceno



1-cloro-2,4-dinitrobenceno



2,6-dibromofenol

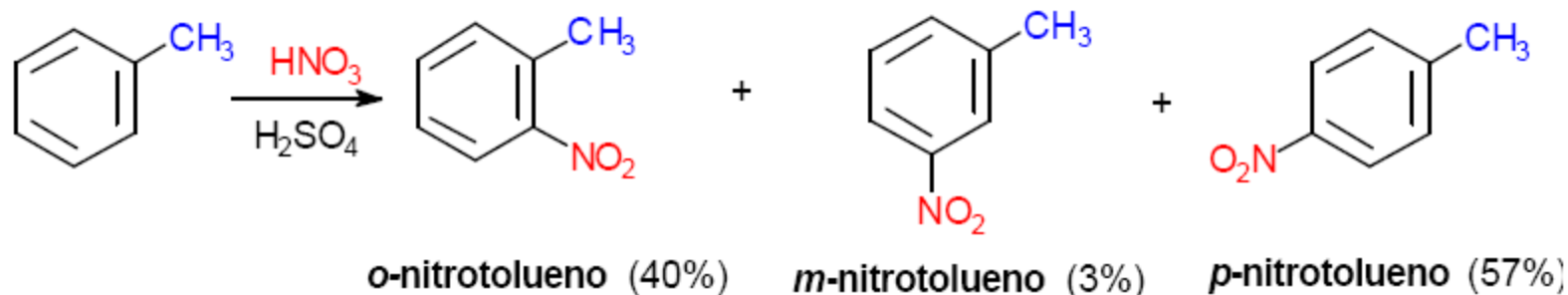


ácido *m*-clorobenzóico

Efecto orientador de los sustituyentes en las reacciones Sustitución Electrofílica Aromática (SEAr).

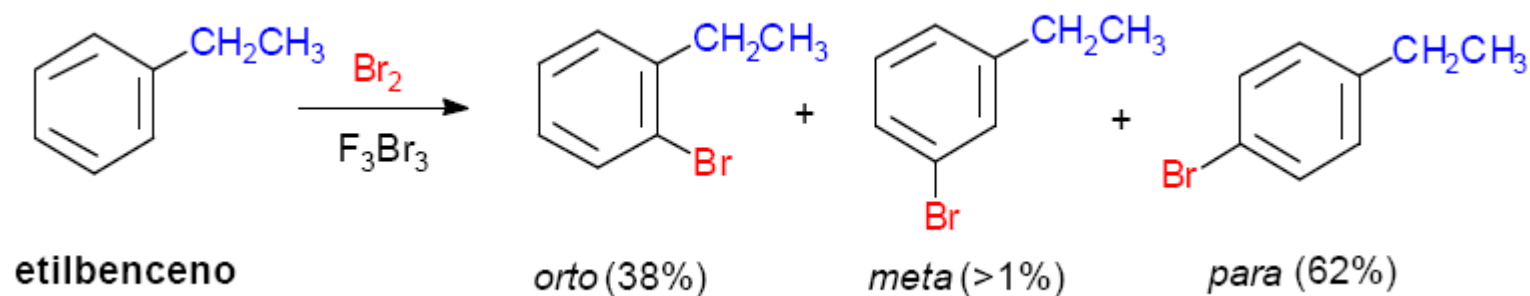
Las reacciones de SEAr son 25 veces más rápidas en el tolueno que en el benceno, y por ello se dice que el tolueno está activado respecto del benceno frente a la reacción de

Nitración del tolueno

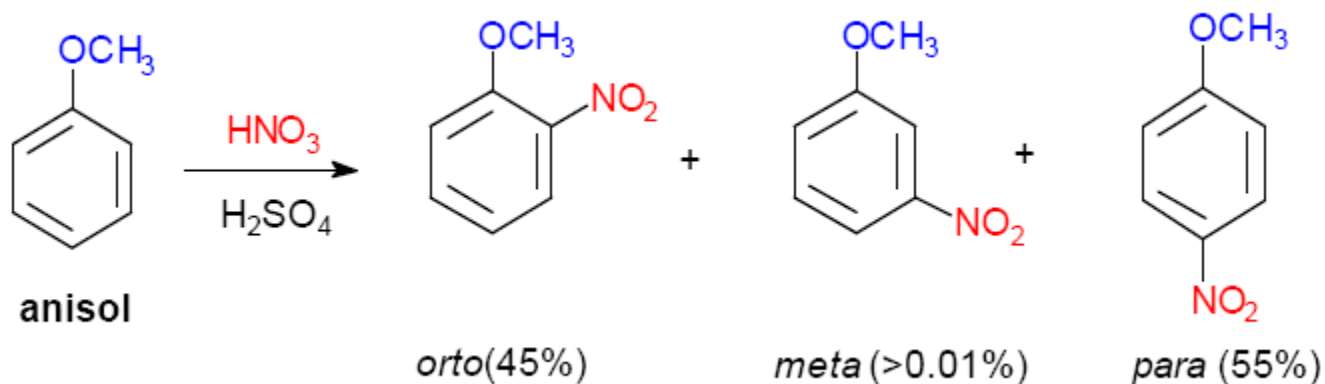


Los resultados que se observan con el tolueno son generales para cualquier alquilbenceno que sufre una reacción de SEAr.

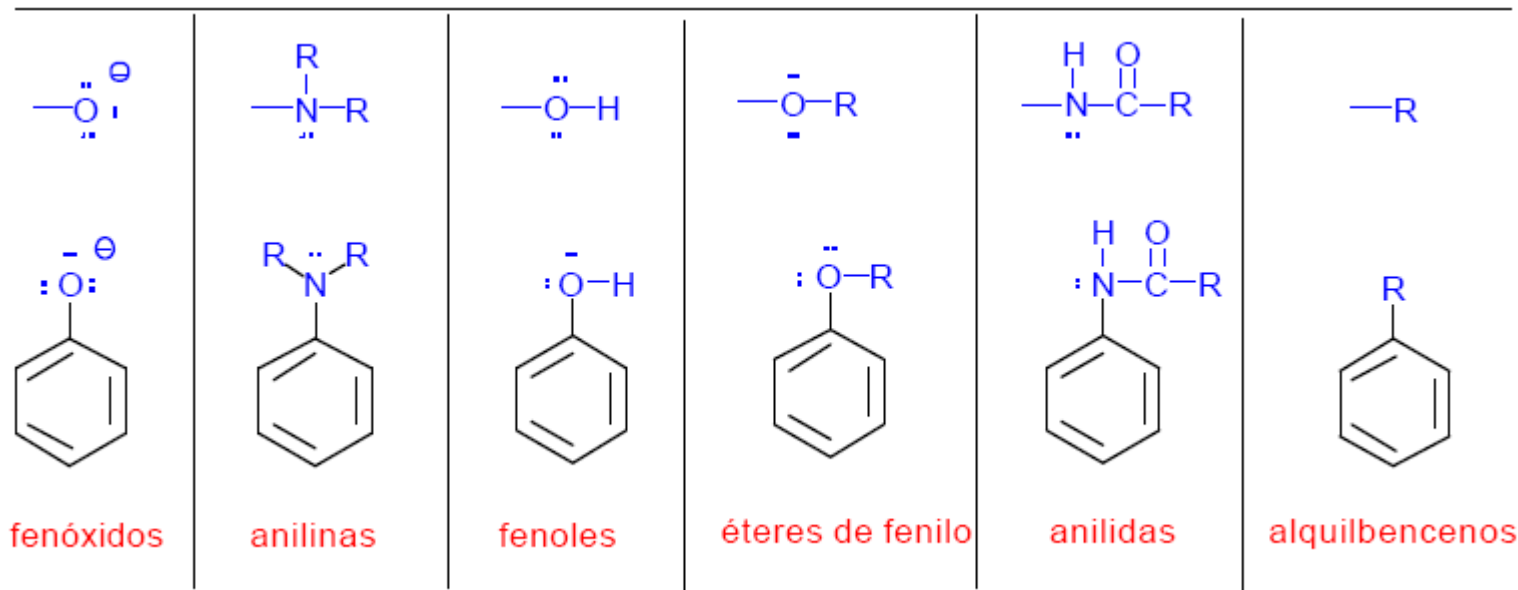
En el siguiente esquema se indican las proporciones de isómeros obtenidos en la reacción de bromación del etilbenceno.



La reacción de nitración del anisol (metoxibenceno) es, aproximadamente, 10.000 veces más rápida que la del benceno y unas 400 veces más rápida que la del tolueno. Además, los productos de la reacción son los que resultan mayoritariamente del ataque del electrófilo en las posiciones *orto* y *para*:

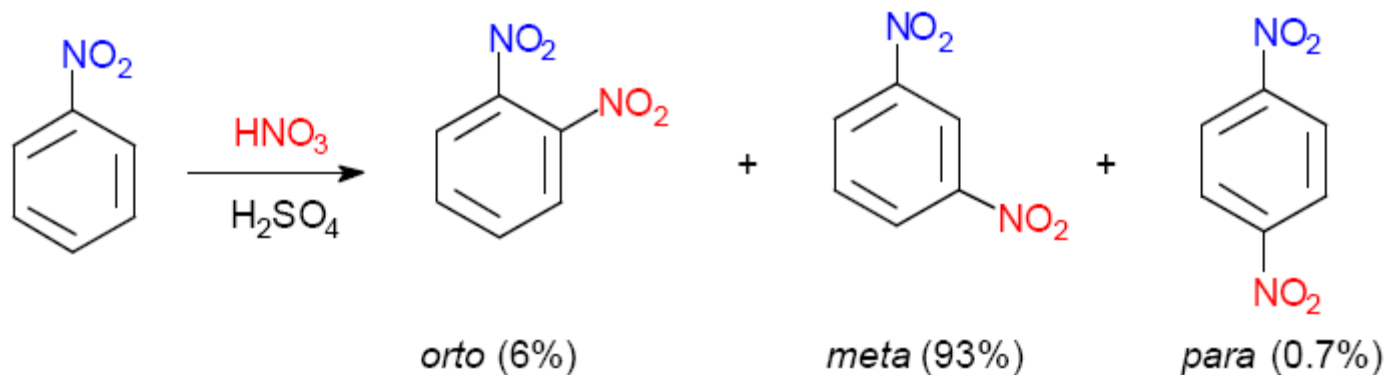


Grupos activantes y dirigentes *orto-para*



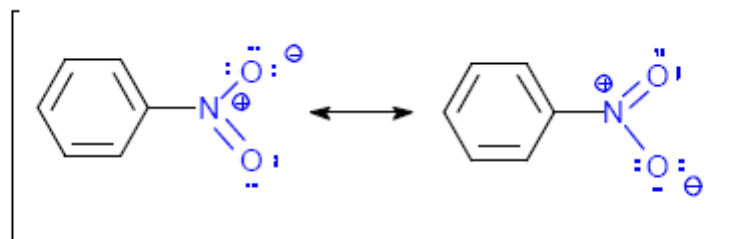
Sustituyentes desactivantes, directores *meta*.

Las reacciones de SEAr del nitrobenceno son unas 100.000 veces más lentas que las del benceno. Por ejemplo, para conseguir la nitración del benceno se necesita emplear una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados y temperaturas de reacción de más de 100°C. El producto mayoritario del proceso es el isómero *meta*.



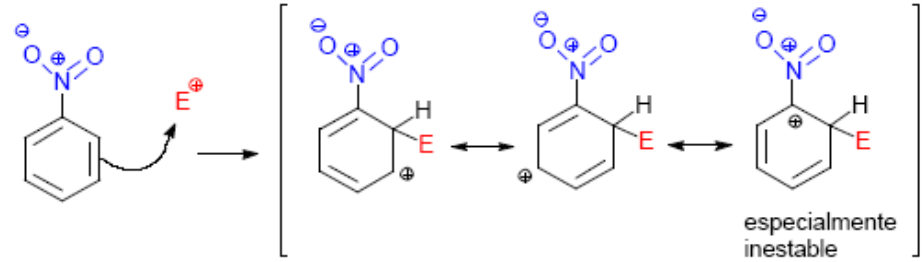
El grupo nitro es un potente desactivante del proceso SEAr porque su fuerte efecto inductivo electrón-atrayente provoca una importante disminución de la densidad electrónica del anillo aromático y hace que el anillo sea menos nucleofílico que el anillo del benceno.

¿Cuál será la posición atacada por el electrófilo en las reacciones de SEAr del nitrobenceno?

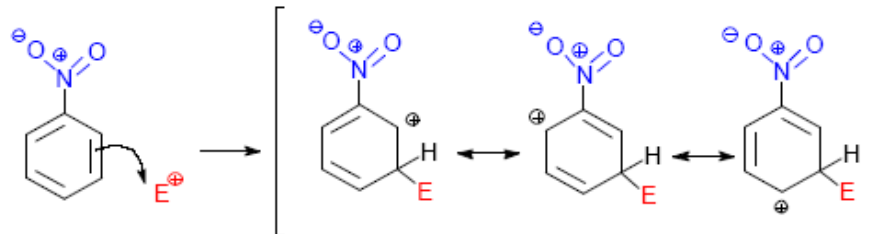


Estructuras resonantes en la reacción S_EAr del nitrobeneno

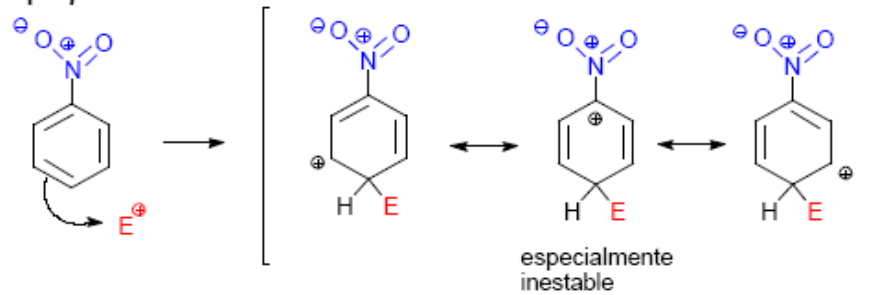
ataque *orto*



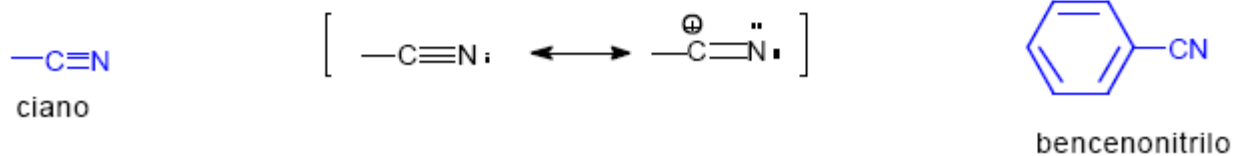
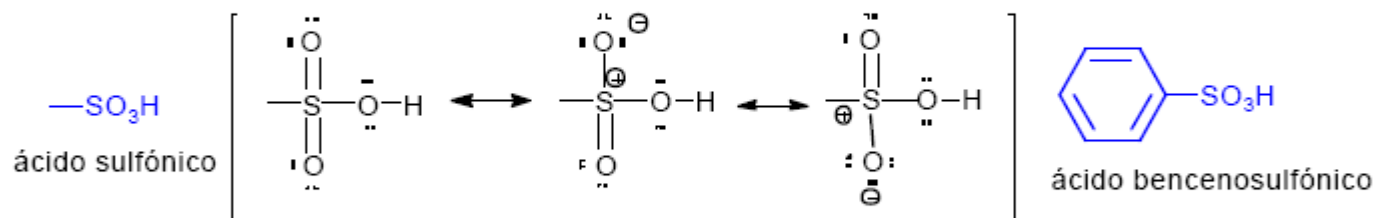
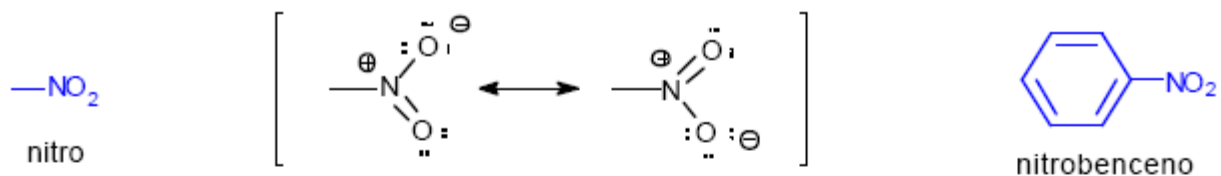
ataque *meta*



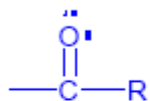
ataque *para*



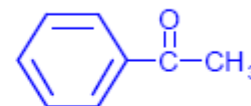
Grupos desactivantes y *meta* dirigentes



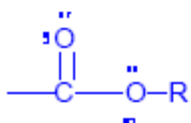
Grupos desactivantes y *meta* dirigentes



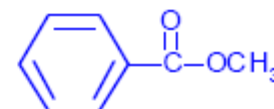
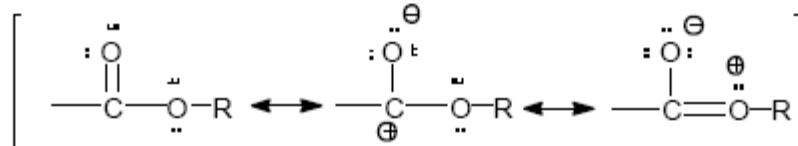
aldehido o cetona



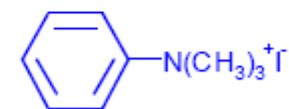
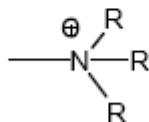
acetofenona



éster

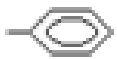


benzoato de metilo



yoduro de trimetilamoni

En general, los activadores son ortoparadirigentes y los inhibidores son metadirigentes.

Sustitución electrofílica aromática		
Orientadores orto-para	Activadores potentes	$-\text{N}^{\lt}$; $-\text{OH}$
	Activadores moderados	$-\text{O}-\text{R}$; $-\text{NHCOR}$
	Activadores débiles	$-\text{R}$ (radical alquilo) ; 
	Inhibidores débiles	$-\text{F}$; $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$; $-\text{I}$
Orientadores meta	Inhibidores potentes	$-\text{NO}_2$; $-\text{N}^{\oplus\lt}$ $-\text{CF}_3$
	Inhibidores moderados	$-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{COOH}$; $-\text{COOR}$ $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COH}$; $-\text{COR}$

Reacciones

Las reacciones más comunes del benceno son las **reacciones de sustitución**. Los **sustituyentes** producen diversos **efectos sobre la reactividad y orientación** de una nueva sustitución. Considerando estos efectos los sustituyentes se clasifican en:

– **Reactividad**

- **Activadores**. Aumentan la reactividad.
- **Inhibidores**. Disminuyen la reactividad.

– **Orientación**

- **Ortoparadirigentes**. El nuevo sustituyente se sitúa en **posición orto o para** respecto a él (pero no meta).
- **Metadirigentes**. En nuevo sustituyente se sitúa en **posición meta** respecto a él.

En general, los **activadores son ortoparadirigentes** y los **inhibidores son metadirigentes**.