

## CAPÍTULO 5

### Hidrocarburos aromáticos polinucleares

*Matías N. Pila, Danila L. Ruiz, Diego D. Colasurdo  
y Patricia E. Allegretti*

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares, o policíclicos, se encuentran sobre todo en fuentes naturales como el petróleo, el carbón y depósitos de alquitrán, productos de la degradación de la materia orgánica; y también a partir de la descomposición incompleta de combustibles (ya sean fósiles o biomasa).

Como contaminantes han despertado preocupación debido a que algunos compuestos han sido identificados como carcinógenos, mutágenos y teratógenos.

#### Nomenclatura

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos, se dividen en dos clases principales: los diarilos (bifenilos) y los hidrocarburos bencenoides condensados.



## Diarilos

Los diarilos, también conocidos como bifenilos, son compuestos bencenoides con dos anillos unidos entre sí mediante un enlace sencillo. El sistema fundamental de esta clase es el bifenilo.

Para numerar las posiciones anulares se considera que los anillos se unen por la posición 1, y se distinguen mediante el uso de primas en uno de ellos (Figura 5.1).

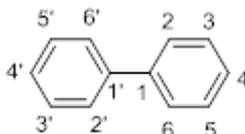
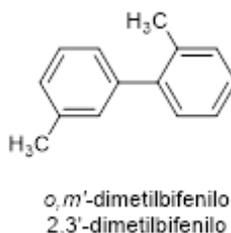


Figura 5.1. Estructura y numeración de bifenilos.

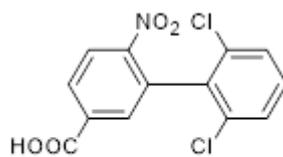
Los números primados y no primados se disponen en orden creciente.

Cuando hay sustituyentes en distintas posiciones, se asignan según la regla anterior, y se considera que un número no primado es menor que el mismo número primado.

Los derivados sencillos se pueden nombrar utilizando la nomenclatura *orto*, *meta* y *para*.



Los compuestos más complejos se nombran mediante números. Los sustituyentes en uno de los anillos se designan también con primas.



ácido 2',6'-dicloro-6-nitrobifenil-3-carboxílico

## Hidrocarburos bencenoides condensados

Son aquellos que se forman por la unión de dos o más núcleos bencénicos, unión que se realiza mediante las aristas de los hexágonos (Figura 5.2).

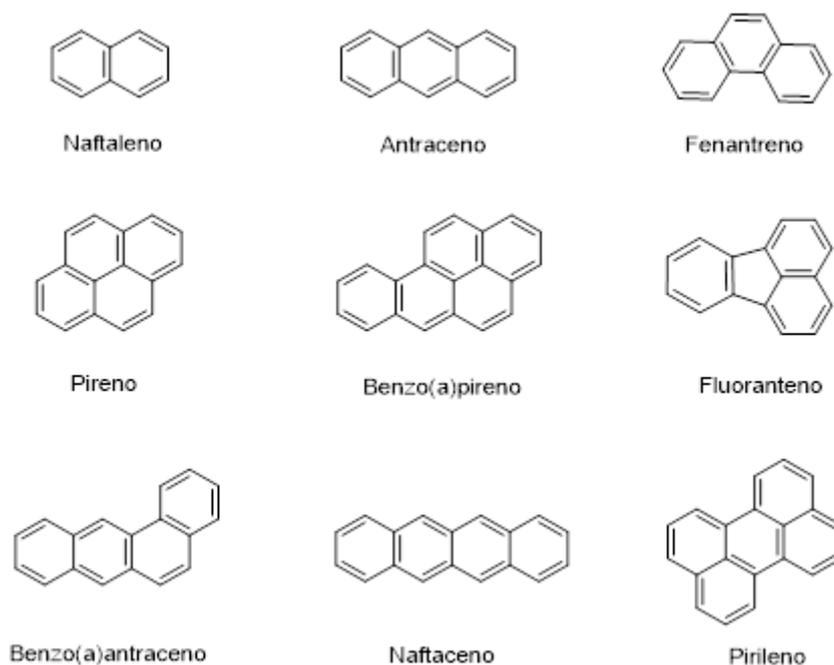


Figura 5.2. Ejemplos de hidrocarburos bencenoides condensados.

Según el sistema IUPAC, se numeran todos los carbonos que puedan llevar un sustituyente. Los carbonos que forman parte de una unión anular se indican mediante el número del carbono anterior seguido de una *a* o *b* minúscula.

### Numeración y nomenclatura de los hidrocarburos aromáticos policíclicos más sencillos

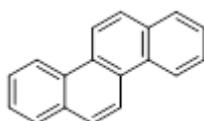
Centraremos nuestro análisis en naftaleno, antraceno y fenantreno (Figura 5.3).



Figura 5.3. Estructura y numeración de naftaleno, antraceno y fenantreno.

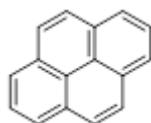
Existen dos tipos de fusión:

1) Aquella en la que por cada dos anillos adyacentes tiene sólo dos átomos y un enlace común. Esta fusión se denomina **orto**. Dichos sistemas tienen *n* lados comunes y *2n* átomos comunes.



3 lados comunes, 6 átomos comunes: sistema de fusión *orto*

2) Aquella en la que además de presentarse una fusión *orto* simple, contiene otro anillo fusionado con dos enlaces y tres átomos en común. Este sistema se denomina ***orto-peri*** fusionado. Dichos sistemas cíclicos tienen  $n$  lados comunes y menos de  $2n$  átomos comunes.

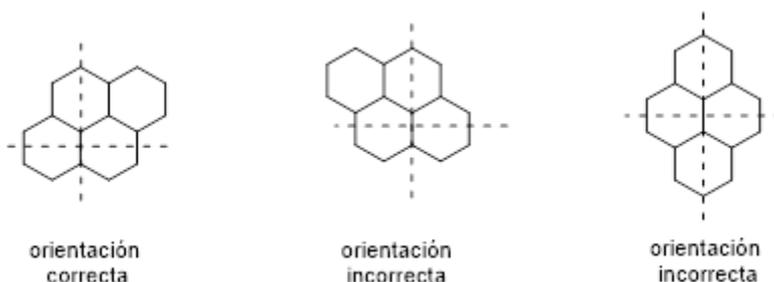


5 lados comunes, 6 átomos comunes: fusión *orto-peri*

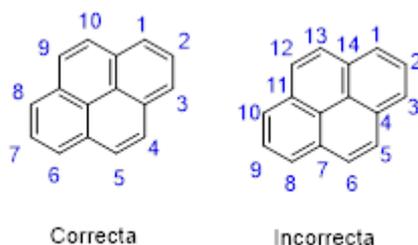
Para efectos de numeración, los anillos individuales de un sistema de hidrocarburos policíclicos fusionados *orto* u *orto-peri* se orientan de modo que:

- (a) el mayor número de anillos están en una fila horizontal.
- (b) un número máximo de anillos están por encima y a la derecha de la fila horizontal (cuadrante superior derecho).

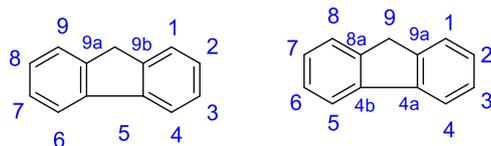
Si dos o más orientaciones cumplen con estos requisitos, la numeración que se elige es aquella que tenga el mayor número posible de anillos en el cuadrante inferior izquierdo.



Una vez orientado el sistema, la numeración comienza en el carbono ubicado en la posición más alta de primer cuadrante (superior derecho) que no pertenezca a una fusión. La numeración prosigue en dirección de las manecillas del reloj. Cuando hay más de una opción, se elige el que se encuentre más a la izquierda dentro del cuadrante. Se omiten en la numeración los carbonos comunes de fusión.



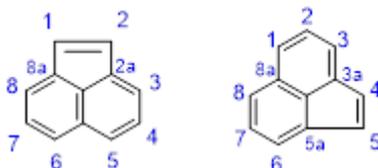
Los átomos comunes a dos o más anillos se designan mediante la adición de letras del alfabeto latino "a", "b", "c", etc. con el número de la posición anterior. Una serie de átomos de fusión consecutivos se numeran siguiendo la dirección de las manecillas del reloj. Cuando se puede elegir entre dos numeraciones, los átomos de carbono comunes a dos o más anillos deben tener los números localizadores más bajos posibles.



Incorrecto

Correcto

4,4,8,9 es más bajo que 4,5,9,9

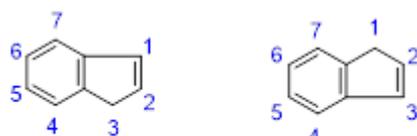


Correcto

Incorrecto

2,5,8 es más bajo que 3,5,8

Cuando hay más de una opción posible en anulenos impares, se toma la que corresponda al hidrógeno indicado más bajo:



Incorrecto

Correcto

En la Figura 5.4 se ilustran las únicas excepciones permitidas por la IUPAC.



Antraceno

Fenantreno

1-H-ciclopenta(a)fenantreno

Figura 5.4. Excepciones en nomenclatura permitidas por la IUPAC.

En ciertas operaciones de fusión, se requiere que se etiqueten los enlaces utilizando letras del alfabeto latino (Figura 5.5). La letra "a" se asigna al enlace donde se encuentre el átomo donde inicia la numeración con el átomo que le sigue. El resto de las letras se asignan en dirección de las manecillas del reloj sin omitir ningún enlace. Sólo se asignan los enlaces en el exterior.

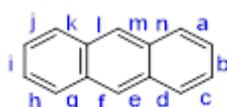


Figura 5.5. Notación de las caras.

Los **polialenos** son hidrocarburos que constan de dos anillos idénticos fusionados (Figura 5.6). Se nombran citando el prefijo numérico que indica el número de átomos de carbono del anuleno, seguido del término “-leno”. La única excepción es el hexaleno, que se denomina comúnmente como naftaleno.

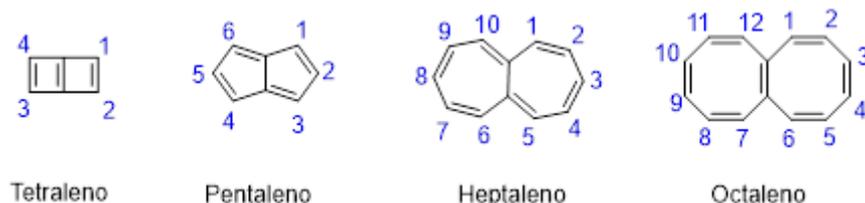


Figura 5.6. Ejemplos de polialenos.

Los **polícenos** (Figura 5.7) consisten en varios anillos de benceno *orto*-fusionados en una disposición rectilínea. Son nombrados citando un prefijo de multiplicidad que indica el número de anillos de benceno, seguido del sufijo “-ceno”. Las únicas excepciones son los compuestos de 3 y 4 cuyos nombres triviales se conservan.

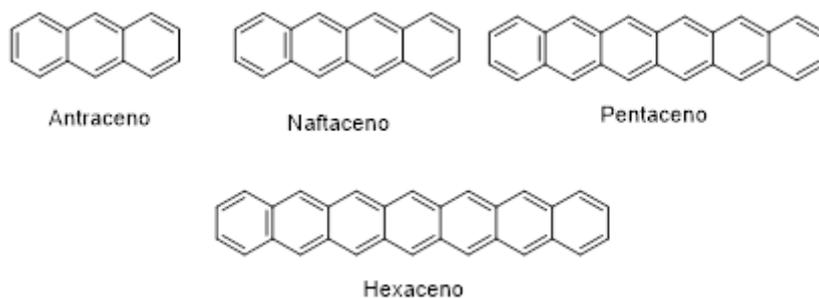


Figura 5.7. Ejemplos de polícenos.

Los **polifenos** (Figura 5.8) son hidrocarburos que consisten en anillos de benceno *orto*-fusionados en un anillo central en disposición 1,2 de un lado y 3,4 otro. Se menciona el número de anillos fusionados totales ( $n$ ) por medio de un prefijo numeral y el sufijo “-feno”.

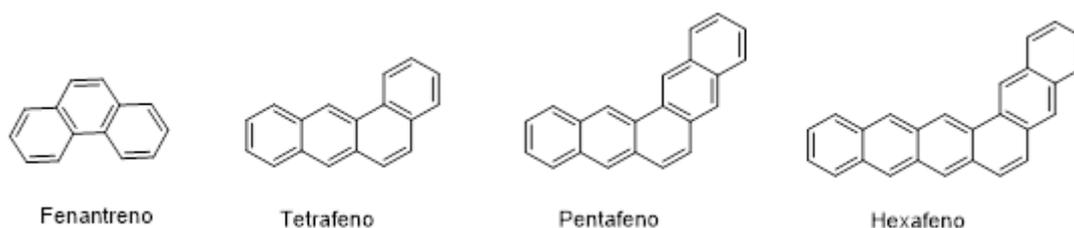


Figura 5.8. Ejemplos de polifenos.

Si  $n$  es impar, el polifeno es simétrico y tiene la misma cantidad de anillos fusionados tanto de un lado como del otro en el anillo central. Si  $n$  es par, el polifeno es asimétrico, en donde el número de anillos de cada lado difieren en un anillo (Figura 5.9). La única excepción es el caso en el que  $n = 3$ , ya que tiene un nombre trivial propio.

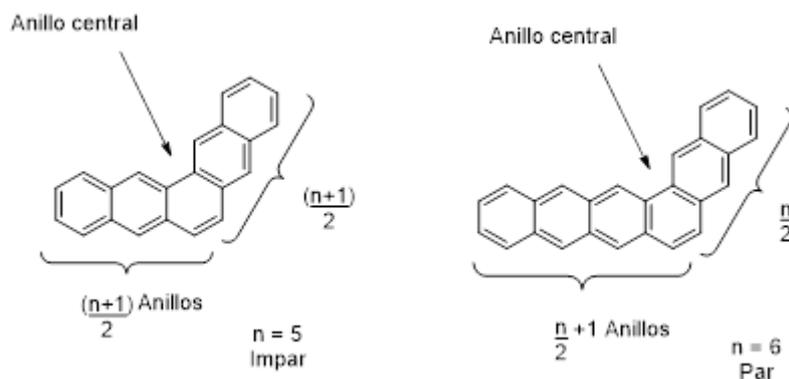


Figura 5.9. Polifenos simétricos y asimétricos.

Los **polifenilenos** (Figura 5.10) son hidrocarburos que consisten en un [n]anuleno de n par fusionado en todos sus lados posibles con benceno. Estos compuestos se nombran colocando un prefijo numeral correspondiente al número de anillos de benceno fusionados, seguido del sufijo “-fenileno”.

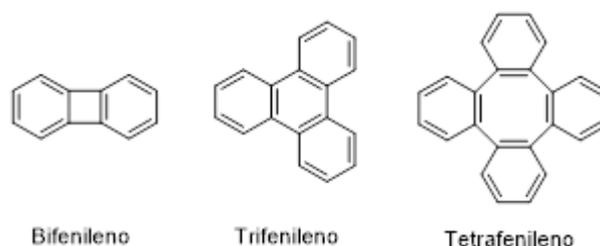


Figura 5.10. Ejemplos de polifenilenos.

Los **polinaftilenos** (Figura 5.11) son hidrocarburos formados por la fusión *orto* del naftaleno en una disposición 2,3 con todos los enlaces posibles de un anuleno con n par. El nombre se construye colocando un prefijo numeral correspondiente al número de anillos de naftaleno fusionados, seguido del sufijo “-naftileno”.

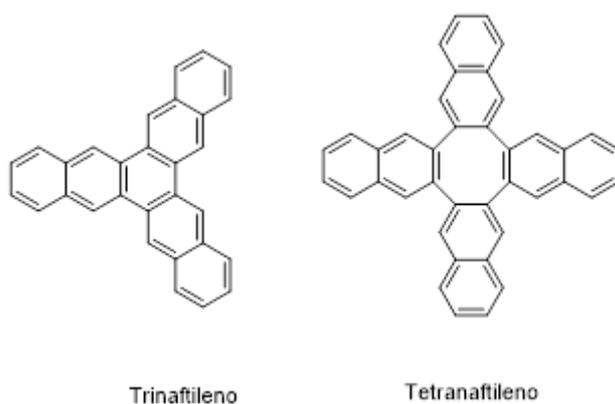


Figura 5.11. Ejemplos de polinaftilenos.

Los **polihelicenos** (Figura 5.12) son hidrocarburos que consisten en fusiones de cinco o más anillos de benceno orto-fusionados que forman una disposición helicoidal. Son nombrados por medio de un prefijo numérico que indica el número de anillos de benceno seguido de la terminación “-heliceno”.

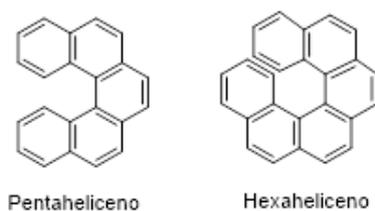


Figura 5.12. Ejemplos de polihelicenos.

La nomenclatura de muchos hidrocarburos fusionados parte de una serie de nombres triviales de hidrocarburos con fusiones de anillos de benceno. En la Figura 5.13 se muestran ejemplos de compuestos fusionados con nombres triviales aceptados por la IUPAC.

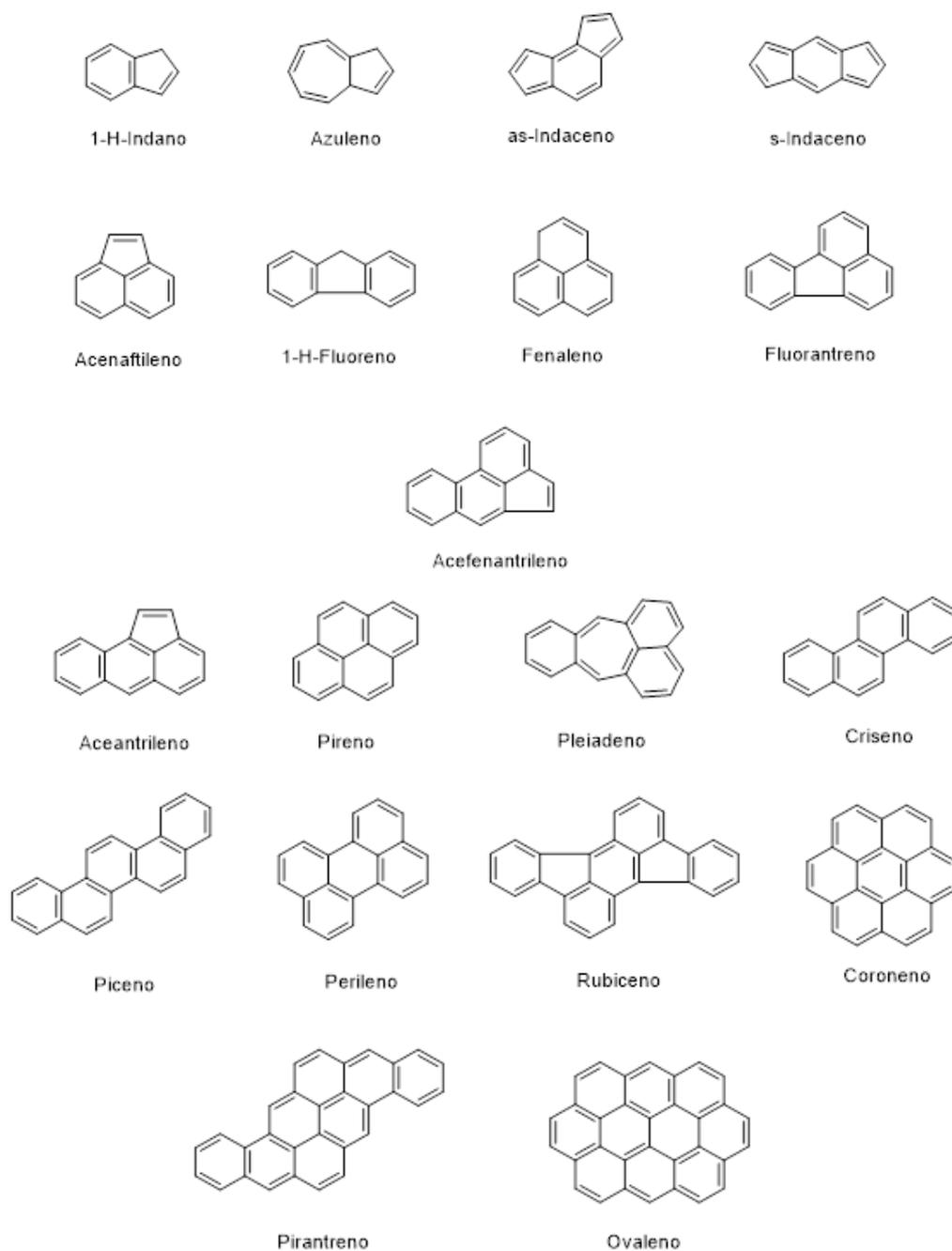
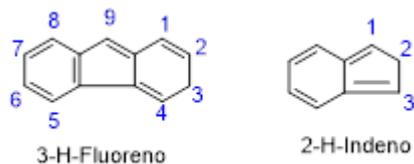


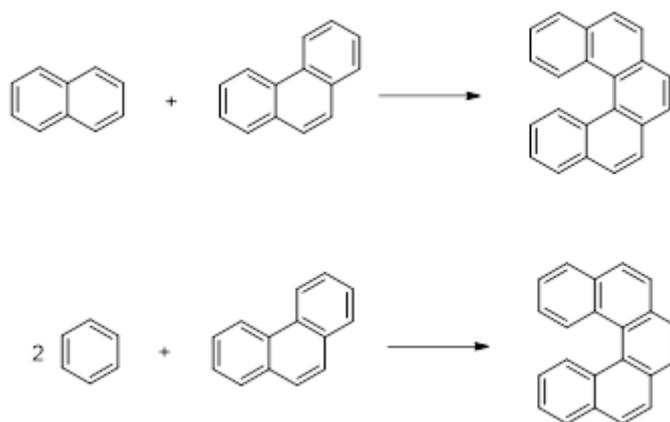
Figura 5.13. Ejemplos de compuestos fusionados con nombres triviales aceptados por la IUPAC.

Cuando un nombre trivial puede aplicarse en un isómero de posición de un sistema fusionado con hidrógeno indicado, se puede nombrar únicamente indicando el hidrógeno isomérico.



Un sistema de más de dos anillos fusionados que no tiene un nombre trivial aceptado por la IUPAC, se nombra considerando las reglas siguientes:

- 1) Se identifica el sistema fusionado más grande posible que presente nombre trivial.
- 2) Se identifica el resto de los anillos en fusión. Debe procurarse encontrar los anillos más simples.



- 3) Se identifican las etiquetas de los enlaces de fusión en el sistema fusionado principal.

4) El nombre se construye indicando el prefijo correspondiente al anillo fusionado seguido de la etiqueta del enlace de fusión encerrada en corchetes; si el sistema es orto-peri se indican los dos enlaces en común. Por último, se escribe el nombre del sistema fusionado principal.

Para anillos secundarios, se pueden utilizar los prefijos ciclopenta, ciclohepta, cicloocta, ciclonona, etc. A continuación, se muestran ejemplos de los prefijos correspondientes a los anillos fusionados secundarios: Si se requiere más de un prefijo, éstos se nombran en orden alfabético.

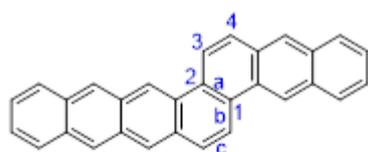
Prefijo	Compuesto fusionado
Acenafto	Acenaftileno
Antra	Antraceno
Benzo	Benceno
Nafto	Naftaleno
Perilo	Perileno
Fenantro	Fenantreno

Tabla 5.1. Prefijos correspondientes a diferentes sistemas fusionados

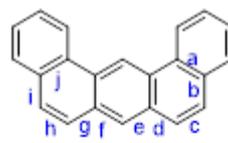
A continuación, se listan los sistemas fusionados en jerarquía ascendente de mención:

Pentaleno – Indeno – Naftaleno – Azuleno – Heptaleno - Bifenileno - s-Indacene - as-Indaceno – Acenaftileno - Fluoreno - Fenaleno – Fenantreno - Antraceno – Fluoranteno - Acefenantrileno – Aceantrileno - Trifenileno - Pireno – Criseno – Tetraceno - Pleiadeno - Piceno - Perileno - Pentafeno - Pentaceno - Tetrafenileno - Hexafeno - Hexaceno - Rubiceno - Coroneno - Trinaftileno - Heptafeno - Heptaceno - Pirantreno – Ovaleno.

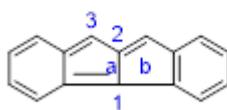
Si al mencionar únicamente la etiqueta del enlace se genera confusión por la posibilidad de un isómero por la fusión en otro enlace, se mencionan los localizadores del anillo secundario más bajos posibles, siempre y cuando se cumplan las leyes de numeración. También deben coincidir con la dirección de las letras del sistema fusionado principal. Cuando dos o más prefijos se refieren a posiciones equivalentes, de manera que hay una selección de letras, los prefijos se citan en orden alfabético.



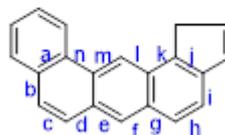
Antra[2,1-a]naftaceno



Dibenz[a,j]antraceno

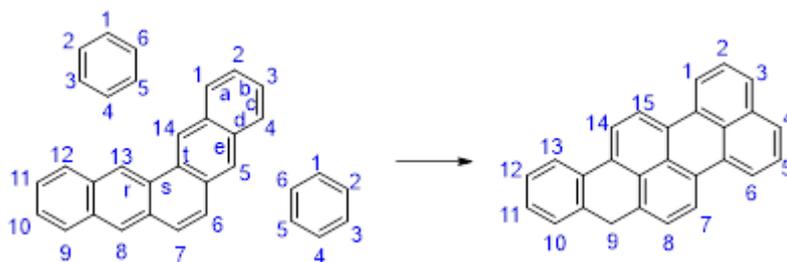


Indeno[1,2-a]indeno

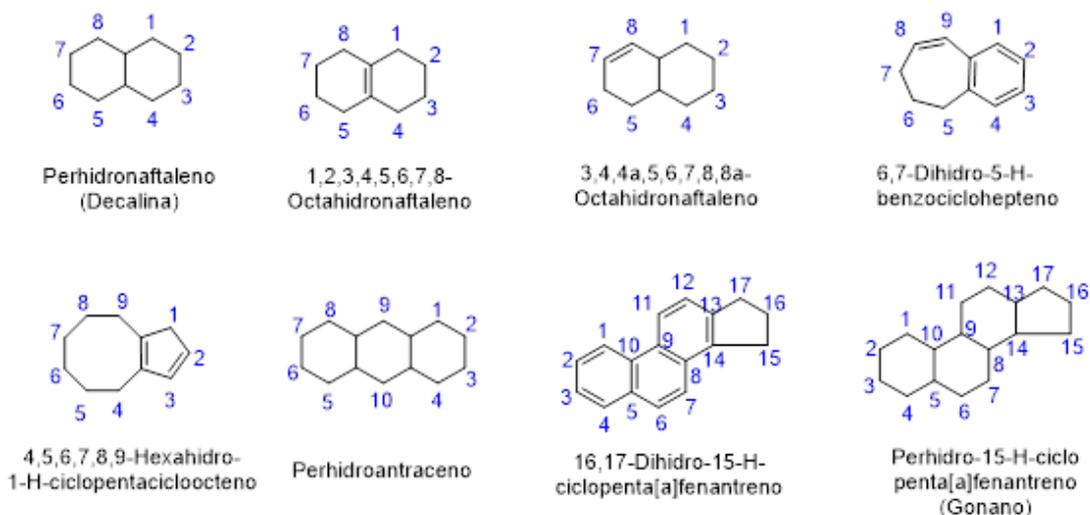


1-H-Benzo[a]ciclopent[j]antraceno

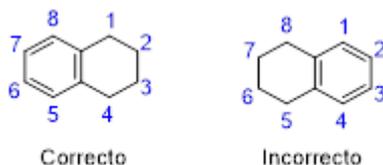
El sistema resultante debe numerarse sin considerar la numeración anterior a la fusión, sino se vuelven a aplicar las reglas de numeración descritas previamente.



Los hidrocarburos que sean derivados de saturación de sistemas fusionados se nombran a partir de un prefijo "dihidro-", "tetrahidro-", etc. de acuerdo al sistema de nomenclatura aditivo. Seguido de esto se menciona el nombre del hidrocarburo fusionado patrón. El prefijo "perhidro-" significa hidrogenación completa. Cuando hay una opción para un hidrógeno indicado, a éste se le asigna el número más bajo disponible.

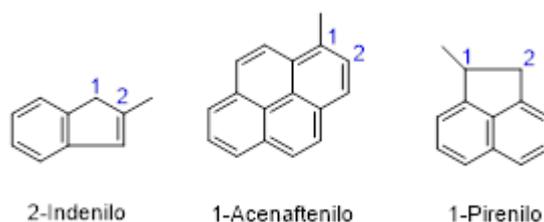


Cuando hay dos numeraciones posibles, los hidrógenos deben ser asignados con los números localizadores más bajos posibles.

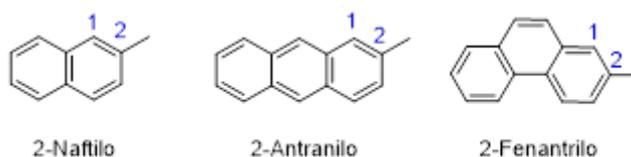


En el caso de compuestos tanto saturados como insaturados que presenten cadenas laterales, el nombre se construye con los mismos principios que los establecidos en la nomenclatura de hidrocarburos monocíclicos.

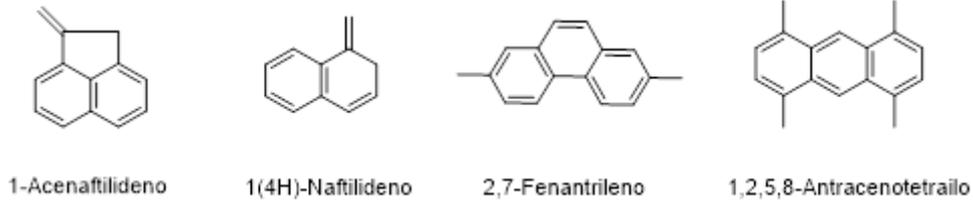
Los sustituyentes generados en sistemas policíclicos fusionados indican las valencias libres de acuerdo a lo establecido en la nomenclatura de hidrocarburos monocíclicos, con la diferencia de que la numeración establecida se conserva y la (o las) valencias libres deben coincidir con ella. Se puede utilizar el sufijo “-enilo” para sistemas aromáticos.



A continuación, se muestran las excepciones para los casos aceptados por la IUPAC:



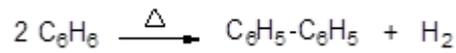
Para sustituyentes de valencias múltiples, se siguen las mismas reglas establecidas en la nomenclatura de hidrocarburos monocíclicos:



## Bifenilos

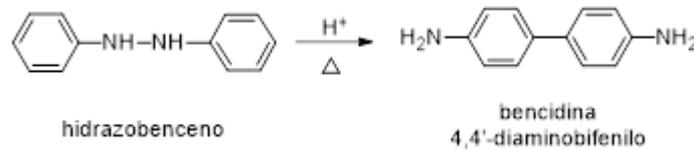
### Síntesis

Comercialmente el bifenilo se prepara por pirólisis del benceno. Es un sólido cristalino, incoloro, de p.f. 70 °C.

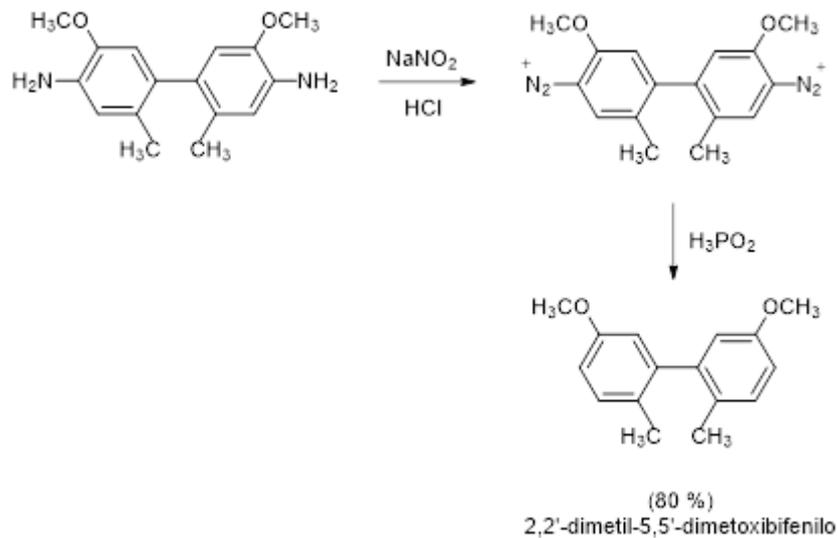


Los bifenilos sustituidos se preparan mediante reacciones de SEA sobre el hidrocarburo, fundamentalmente a partir de derivados bencénicos, usando reacciones ya estudiadas.

Uno de los métodos más útiles es la transposición bencídica y la reacción de Ullman.

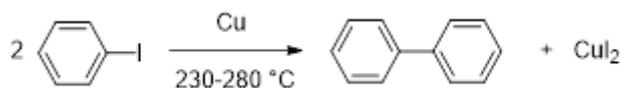


Los grupos amino de la bencidina se pueden convertir en otros muchos grupos funcionales a través de la sal de diazonio.



### Reacción de Ullman

Se acoplan dos moléculas de un halogenuro de arilo al calentarse con polvo de cobre. La reacción es satisfactoria con Cl-, Br- y I-, se ve facilitada por grupos atrayentes de electrones como nitro y ciano.

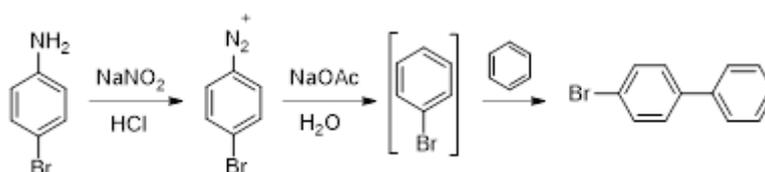


La reacción comprende la formación de un intermediario aril-cobre que experimenta un acoplamiento de tipo radicalario, probablemente cuando aún está coordinado con el cobre.

### Reacción de Gomberg-Bachmann

Es útil para la preparación de bifenilos no simétricos. Es una sustitución del grupo diazonio por un anillo aromático.

La diazotación se realiza de la forma habitual, pero utilizando una mínima cantidad de agua.



El mecanismo de la reacción es muy complicado, se cree que es un proceso en cadena, mediante radicales libres.

Los rendimientos suelen ser bajos, pero las sustancias de partida son fáciles de obtener.

### Estructura de los bifenilos

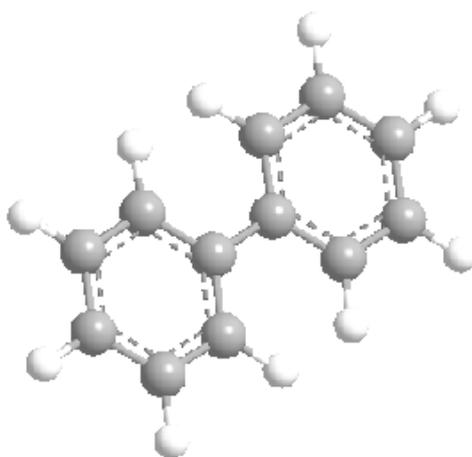


Figura 5.14. Estructura del bifenilo.

En estado cristalino, los dos anillos bencénicos del bifenilo están en el mismo plano (Figura 5.14), pero en solución y en fase gaseosa ambos anillos presentan entre sí un ángulo de torsión de unos  $45^\circ$  como consecuencia de las interacciones estéricas entre los pares de H 2,2' y 6,6'.

La magnitud de estas fuerzas es de unas pocas kcal/mol, siendo en el estado cristalino mayor la estabilización que se obtiene al apilar bifenilos en retículos coplanares. Estas fuerzas de empaquetamiento no existen en fase gaseosa, por lo que se produce una torsión de los anillos para lograr una mayor separación entre los mencionados hidrógenos.

Estos efectos son mayores cuando existen sustituyentes más voluminosos que el hidrógeno en posición *orto*. Cuando los grupos son lo suficientemente grandes (Figura 5.15), la rotación mutua de los dos anillos se dificulta o impide (impedimento estérico a la rotación de 15 a 30 kcal/mol). Por ejemplo, el ácido 6,6'-dinitrobifenil-2,2'-dicarboxílico se puede resolver en enantiómeros estables debido a que sus grupos nitro y ácido carboxílico son tan voluminosos que impiden la rotación entre los dos anillos. Se los denomina *atropoisómeros*. Poseen planos disimétricos perpendiculares.

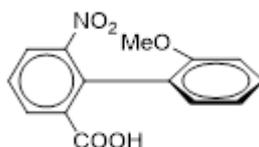


Figura 5.15. Bifenilo con rotación mutua impedida.

Las conformaciones se transforman en configuraciones por ser aislables a temperatura ambiente. En los compuestos bifenílicos, si las interacciones estéricas entre los grupos unidos a C2, C2' y a C6, C6' son intensas, los dos anillos bencénicos no son coplanares. Entonces, si los dos anillos tienen sustituyentes distintos, pueden existir moléculas con un eje estereogénico que sean ópticamente activas.

La rotación, alrededor del enlace  $\sigma$  que une los dos núcleos bencénicos, no tiene lugar cuando el tamaño de los sustituyentes es suficientemente grande. Que un bifenilo sustituido asimétricamente pueda resolverse en un par de enantiómeros, depende del tamaño de los grupos situados en *orto* y, el tamaño crítico sólo se puede determinar experimentalmente (Figura 5.16).

Se ha comprobado que si la suma de los radios de van der Waals de los grupos que interfieren es mayor de 2,90 Å, es posible la resolución en enantiómeros estables. Si la suma es menor que este valor, la resolución no es posible.

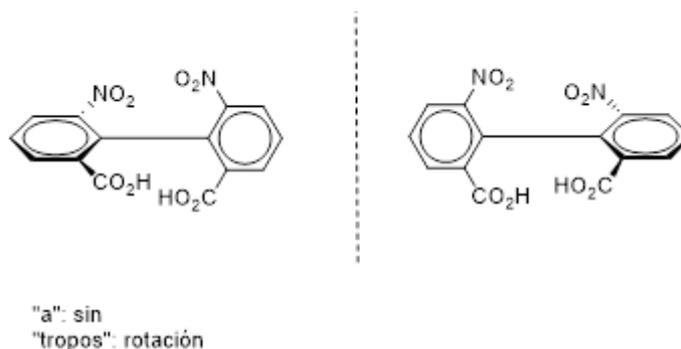


Figura 5.16. Atropisomería de bifenilos.

Los atropoisómeros se distinguen por las siguientes características:

- Vida media:  $t_{1/2}$  1000 s
- Barrera de energía

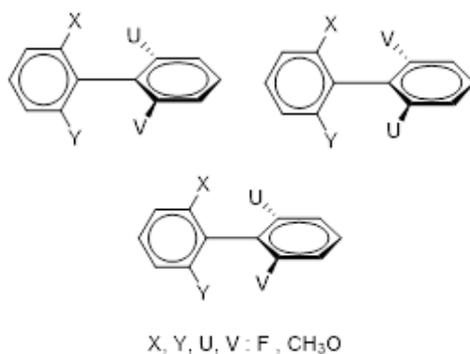
22. 3 kcal/mol a 300 K

26. 2 kcal/mol a 350 K

14. 7 kcal/mol a 200 K

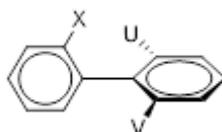
- Bifenilos tetra *orto*-sustituidos

Poseen quiralidad conformacional, no tienen centros estereogénicos, la rotación está restringida en torno a un enlace sencillo.



Los isómeros son separables y bastantes estables a la racemización.

- Bifenilos tri *orto*-sustituidos

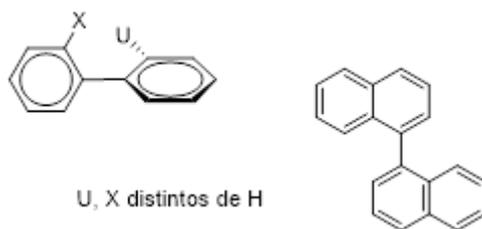


Cuando los grupos son pequeños racemizan rápidamente U, V, X = F, CH<sub>3</sub>O.

Caso contrario, la racemización es lenta pero posible con el aumento de la temperatura.

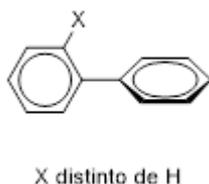
- Bifenilos di *orto*-sustituidos

Se pueden obtener los dos isómeros en el caso de que los sustituyentes sean voluminosos, por ejemplo.



- Bifenilos mono *orto*-sustituidos.

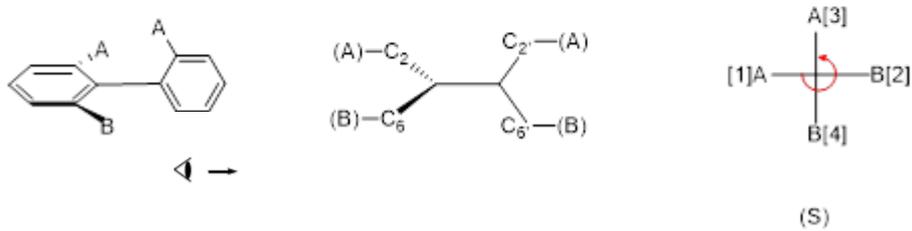
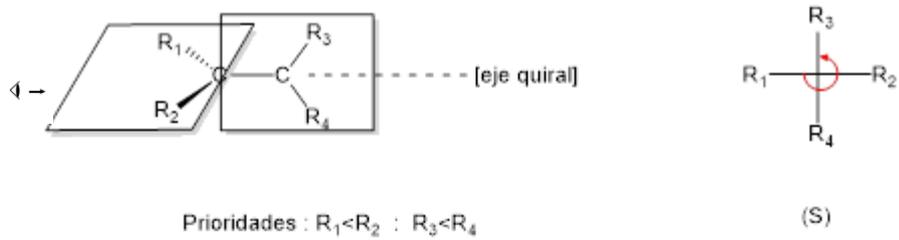
Como es dable esperar, en este caso no es posible obtener los isómeros.



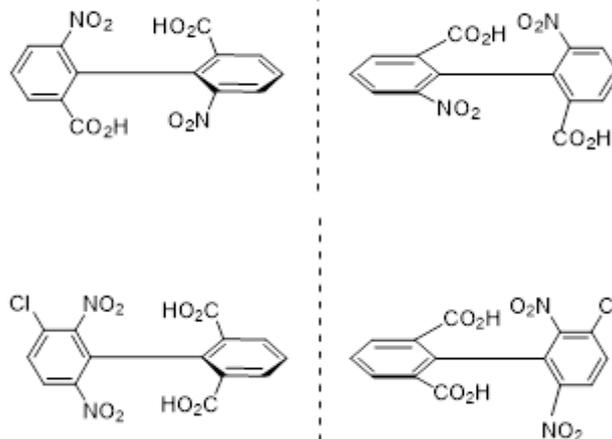
Para la asignación de la configuración en bifenilos se debe tener en cuenta que los sustituyentes perpendiculares al plano del papel más próximos al observador (C2 y C6) tienen prioridad sobre los más alejados (los situados en el plano: C2' y C6'):



Para asignar la configuración de un bifenilo o-disustituido se procede del siguiente modo:



Ejemplos de bifenilos quirales:



## Reacciones de los bifenilos

El bifenilo experimenta reacciones de SEA más fácilmente que el benceno, ya que el sustituyente fenilo activa el anillo hacia la SEA y dirige a las posiciones *orto* y *para*.

La nitración en solución de anhídrido acético da como producto mayoritario 2-nitrobifenilo, pero en la mayoría de las otras SEA se obtiene fundamentalmente el isómero *para*.

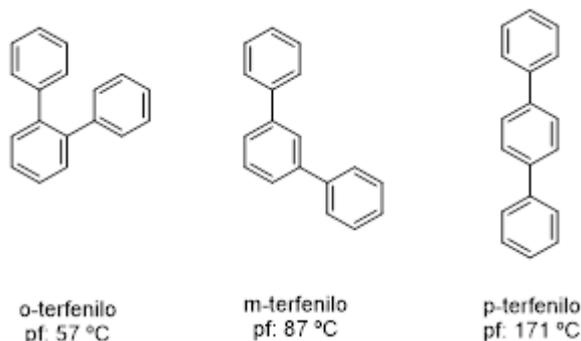
Por ejemplo, la bromación produce 4-bromobifenilo casi de forma exclusiva, y en presencia de reactivo en exceso se obtiene fácilmente el 4, 4'-dibromobifenilo.

La acilación de Friedel-Crafts con cloruro de acetilo y  $\text{AlCl}_3$  da como resultado 4-acetil ó 4,4'-diacetilbifenilo, dependiendo de las condiciones.

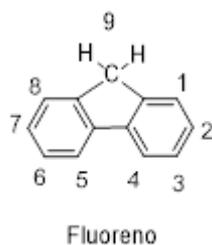
En general, los bifenilos 4-sustituídos y 4,4'-disustituídos pueden prepararse mediante reacciones de sustitución electrofílica del bifenilo.

## Otros compuestos relacionados: terfenilos

Constan de tres anillos bencénicos unidos entre sí.

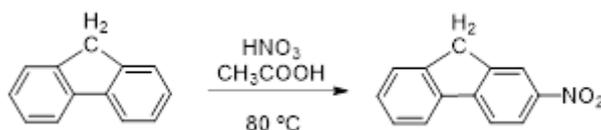


El fluoreno es un bifenilo con un puente metileno entre dos posiciones *orto*.

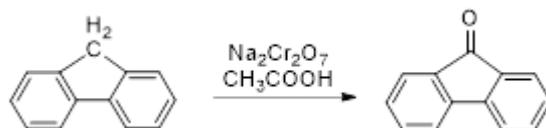


Las posiciones 2 y 7 corresponden a las *para* del bifenilo y por lo tanto son las más reactivas frente a la SEA.

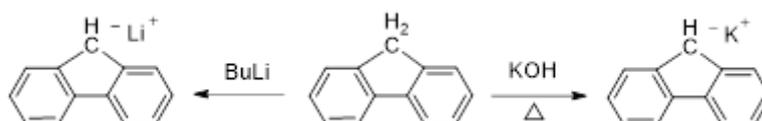
Con  $\text{HNO}_3$  en ácido acético a  $80^\circ\text{C}$  se obtiene 2-nitrofluoreno con 79% de rendimiento.



El grupo metileno del C9 es un centro importante para otras reacciones. Por oxidación se produce la fluorenona, de color amarillo.



Uno de los aspectos más interesantes del fluoreno es su acidez ( $pK_a \sim 23$ , parecido a cetonas y ésteres).



Esta acidez tan elevada se debe a la estructura del anillo central de cinco miembros. El ciclo-pentadieno es un hidrocarburo extremadamente ácido ( $pK_a$  aprox. 16) con una acidez comparable a la del agua y a la de los alcoholes. Esto se debe a la aromaticidad del anión. Si uno de los dos dobles enlaces se sustituye por un anillo bencénico, pierde estabilidad el anión debido a que la deslocalización de la carga negativa rompe la conjugación bencénica (Figura 5.17).

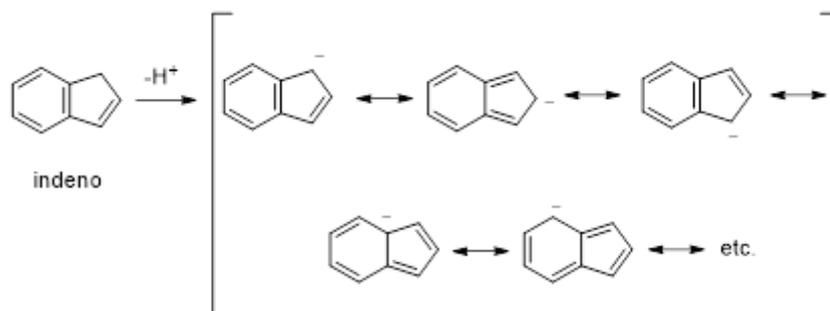


Figura 5.17. Estabilización por resonancia del anión del indeno.

## Hidrocarburos bencenoides condensados

### Generalidades

Los compuestos bencenoides condensados se caracterizan por tener dos o más anillos bencénicos fusionados o superpuestos en posiciones orto, de modo tal que cada par de anillos comparte dos carbonos. El naftaleno, el antraceno y el fenantreno son los tres miembros más simples de esta clase.

Todos están presentes en el alquitrán de hulla, una mezcla de sustancias orgánicas formadas cuando el carbón es convertido en coque al calentarlo a temperaturas elevadas ( $\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en ausencia de aire.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son una clase importante de contaminantes o xenobióticos que persisten en suelos, sedimentos y material particulado suspendido en el aire.

Son sustancias liposolubles que se forman como productos de la combustión del petróleo y residuos del procesamiento del carbón.

Puede decirse que son contaminantes ubicuos, derivados de la utilización del petróleo y del carbón, y sus consecuencias en el ambiente son nocivas, ya que tienen propiedades tóxicas, mutagénicas o cancerígenas.

Por su persistencia en el ambiente y la genotoxicidad, se están encarando investigaciones para la remediación de estos compuestos, ya que son removidos de los sitios contaminados principalmente por la degradación microbiana. Sin embargo, pueden sufrir procesos tales como volatilización, fotoxidación, oxidaciones químicas, bioacumulación, adsorción y adhesión a la matriz del suelo.

Los HAPs con 4 o 5 anillos de benceno son más resistentes a la biodegradación que aquellos constituidos por 2 o 3 anillos. Su efecto cancerígeno y liposolubilidad implican que estas sustancias representan un riesgo para la salud humana y para el equilibrio ecológico.

Se han encontrado bacterias, así como también cianobacterias, algas eucariontes y un cierto número de hongos inferiores y superiores, capaces de metabolizar naftaleno, fenantreno y antraceno.

### Origen

Los hidrocarburos aromáticos simples que se usan como material de partida para elaborar productos más complejos provienen de dos fuentes principales, el carbón (o hulla) y el petróleo.

El carbón es una sustancia mineral enormemente compleja formada en mayor medida por grandes arreglos de anillos insaturados del tipo del benceno unidos entre sí.

Cuando se calienta a  $1000^{\circ}\text{C}$  en ausencia de aire, las moléculas de la hulla experimentan desintegración térmica (pirólisis), y destila una mezcla de productos volátiles llamada alquitrán de hulla.

La destilación fraccionada posterior de esta mezcla produce benceno, tolueno, xileno (dimetilbenceno), naftaleno.

El petróleo, consiste principalmente en alcanos y contiene pocos compuestos aromáticos. Sin embargo, durante la refinación del petróleo se forman moléculas aromáticas cuando los alcanos se hacen pasar sobre un catalizador a una temperatura aproximada de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a altas presiones.

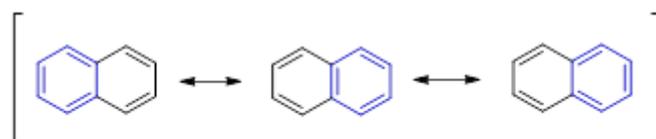
Los HAPs se forman durante la combustión incompleta del carbón, petróleo y gasolina, basuras y otras sustancias orgánicas como tabaco y carne preparada en la parrilla.

En cuanto a sus propiedades físicas, son compuestos de baja polaridad, insolubles en agua.

## Naftaleno

El naftaleno es un hidrocarburo sólido cristalino incoloro, con punto de fusión 80 °C, que sublima fácilmente y se aísla en cantidad a partir del alquitrán de hulla.

Puede considerarse un híbrido de resonancia de las tres estructuras de Kekulé mostradas en la Figura 5.18.



Sólo un anillo bencenoide en cada estructura

Figura 5.18. Estructuras resonantes del naftaleno.

La energía de resonancia es de 255 kJ/mol, menos del doble de la del benceno (151 kJ/mol). El análisis de rayos X demuestra que los valores de las longitudes de los enlaces C-C no son todos exactamente iguales, pero son próximos al valor de 140 pm del benceno (Figura 5.19).

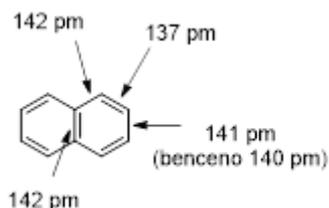
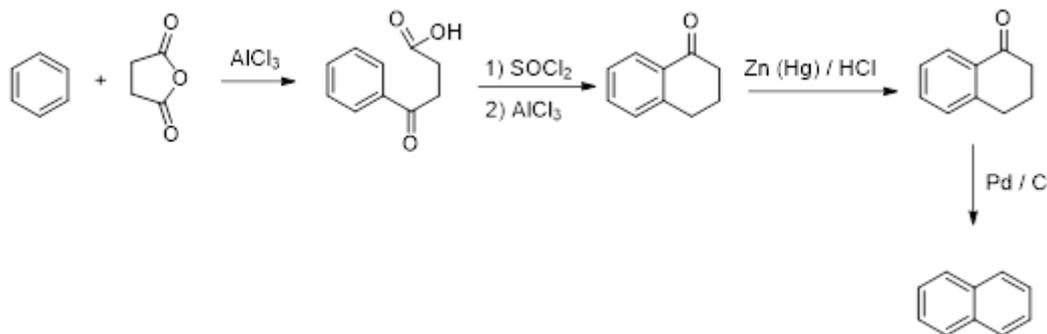


Figura 5.19. Longitudes de enlace del naftaleno.

## Síntesis de naftaleno

En el laboratorio se puede obtener mediante la Síntesis de Haworth, una secuencia de reacciones que incluyen: acilación, reducción, ciclación, nuevamente reducción, deshidratación y deshidrogenación.



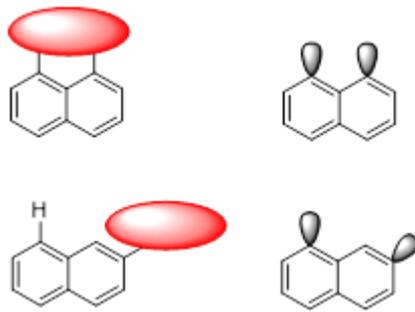
## Reacciones del naftaleno

### Reacciones de SEA

El naftaleno experimenta varias de las reacciones de sustitución electrofílica aromática típicas, siendo incluso más reactivo que el benceno, ya que el carbocatión intermediario es más estable por conservar un anillo aromático.

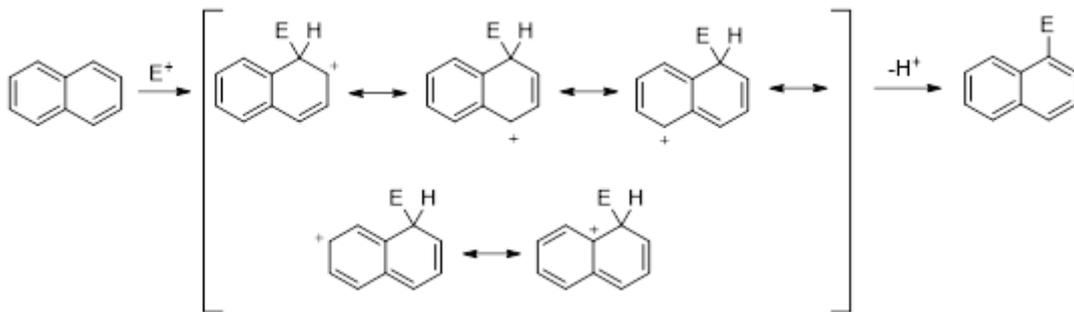
Las condiciones experimentales para efectuar las reacciones suelen ser más suaves que las empleadas en las reacciones del benceno. Por ejemplo, la bromación no requiere de un ácido de Lewis que actúe como catalizador.

El naftaleno experimenta SEA en la posición 1 ( $\alpha$ ) con mayor rapidez que en la posición 2 ( $\beta$ ), a pesar de que el producto sustituido en dicha posición presenta interacciones estéricas.

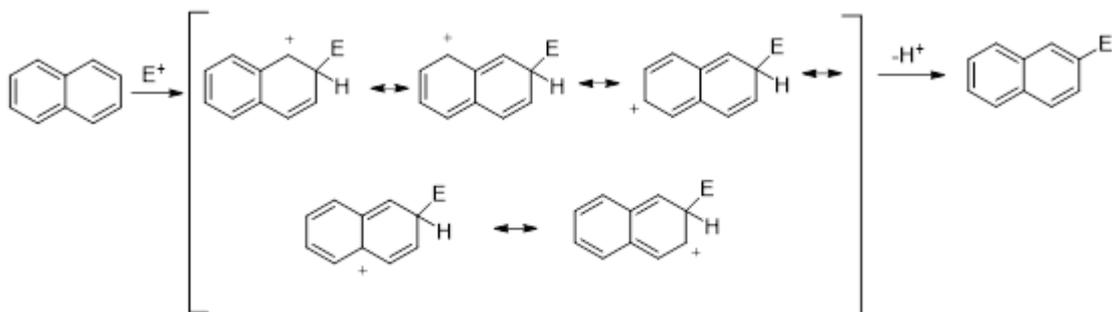


La explicación de este hecho experimental radica en la estabilidad del intermediario de la reacción.

Ataque en  $\alpha$ :



Ataque en  $\beta$ :



Aunque este resultado podría a primera vista indicar que el ataque es energéticamente similar en cualquier posición, existe una diferencia importante entre los dos modos:

El ataque en  $\alpha$  permite dos estructuras en resonancia que mantienen intacto un anillo benzeno con todos los beneficios de la deslocalización. El ataque en  $\beta$  permite únicamente una de tales estructuras.

El intermediario sustituido en  $\beta$  resulta entonces menos aromático y por lo tanto menos estable que el obtenido al sustituir en  $\alpha$ . El camino de la sustitución en  $\alpha$  resulta así más bajo en energía, porque el intermediario correspondiente es más estable (Figura 5.20).

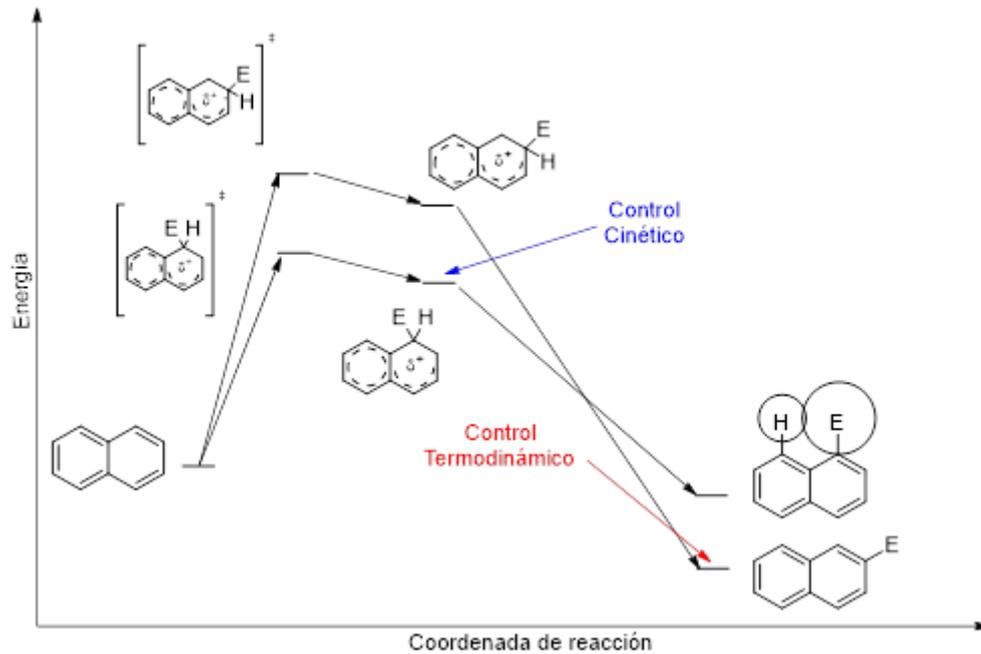
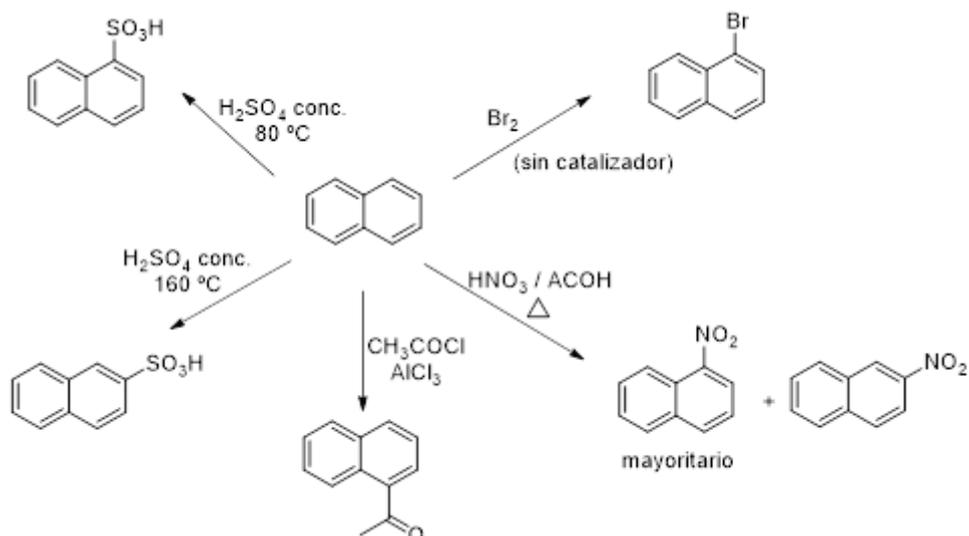


Figura 5.20. Diagrama de reacción de la SEA del naftaleno.

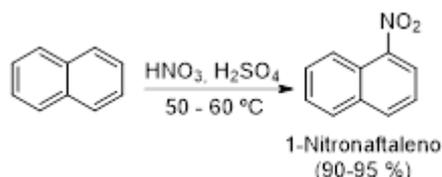
Esta es la razón fundamental por la que predomina la sustitución en  $\alpha$  en la mayoría de las reacciones de SEA.

### Principales reacciones de SEA en el anillo naftalénico



## Nitración

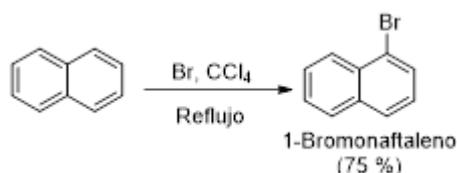
Como se mencionó antes, el producto mayoritario de la reacción de nitración es el sustituido en la posición  $\alpha$ . La pequeña cantidad de 2-nitronaftaleno que se forma se elimina con facilidad por recristalización, por lo que la reacción de nitración es una ruta muy satisfactoria para obtener el 1-nitronaftaleno.



Usar condiciones más vigorosas de reacción no conduce al producto sustituido en  $\beta$  sino a productos dinitrados, siendo el 1,5- y el 1,8-dinitronaftaleno los productos mayoritarios. El 2-nitronaftaleno no se puede obtener por nitración directa del naftaleno.

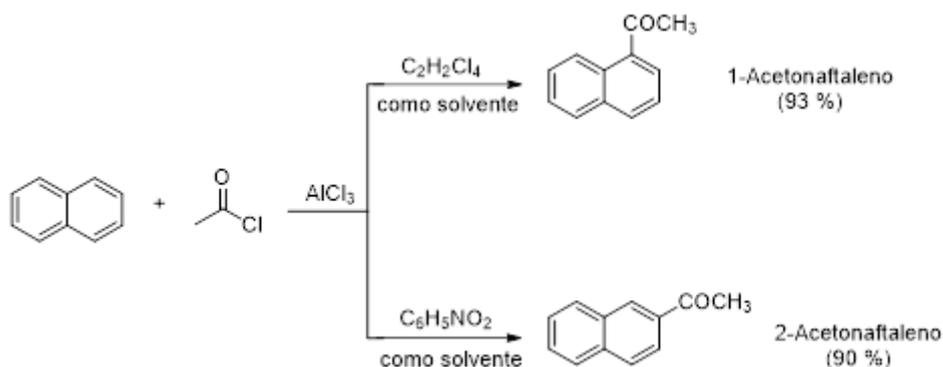
## Bromación

La bromación no requiere catalizador y produce 1-bromonaftaleno esencialmente puro.

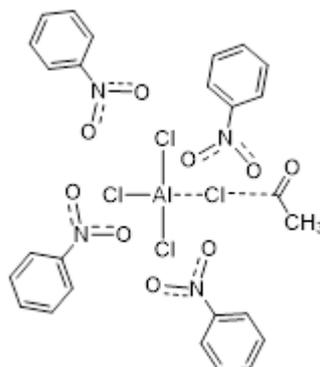


## Acilación de *Friedel y Craft*

Se puede obtener con buen rendimiento tanto el sustituido en  $\alpha$  como el sustituido en  $\beta$ , dependiendo del solvente empleado. La reacción en disulfuro de carbono o en solventes halogenados (diclorometano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono), produce un ataque predominantemente en la posición  $\alpha$ , sin embargo, en solución de nitrobenceno, el tamaño del agente electrofílico atacante se incrementa por solvatación con el nitrobenceno, atacándose la posición  $\beta$ , que es menos impedida estéricamente.

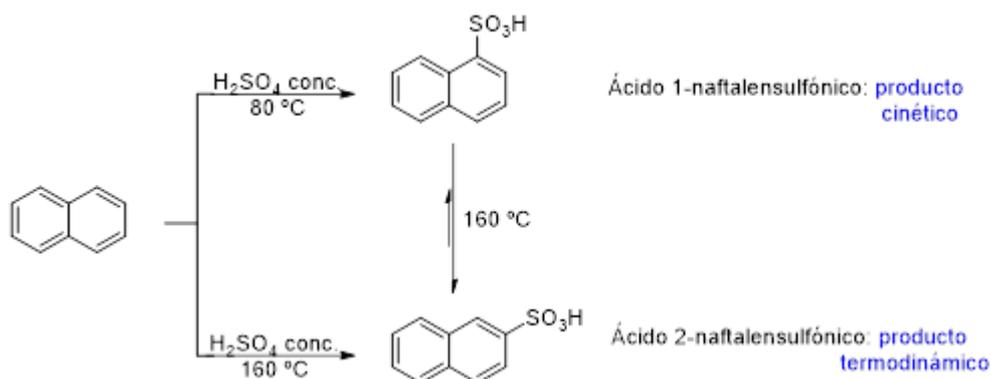


El nitrobenzono forma un complejo voluminoso con el agente acilante, que sólo puede atacar al naftaleno en la posición  $\beta$ , que está menos impedida estéricamente.



### Sulfonación

En esta reacción el sustituyente puede dirigirse mediante el control de la temperatura, de modo de obtener el ácido  $\alpha$  o  $\beta$  naftalenosulfónico. La sulfonación en condiciones suaves (70-80 °C) produce el ácido 1-sulfónico, mientras que a temperaturas superiores se obtiene el ácido naftaleno-2-sulfónico (control cinético vs control termodinámico). La reacción es reversible.



El producto de sustitución en 1 se obtiene más rápidamente (control cinético). Sin embargo, al ser la reacción reversible, si la reacción se prolonga en el tiempo y con una temperatura elevada, el producto que se obtiene es el de sustitución en 2 (control termodinámico).

### SEA en naftalenos sustituidos

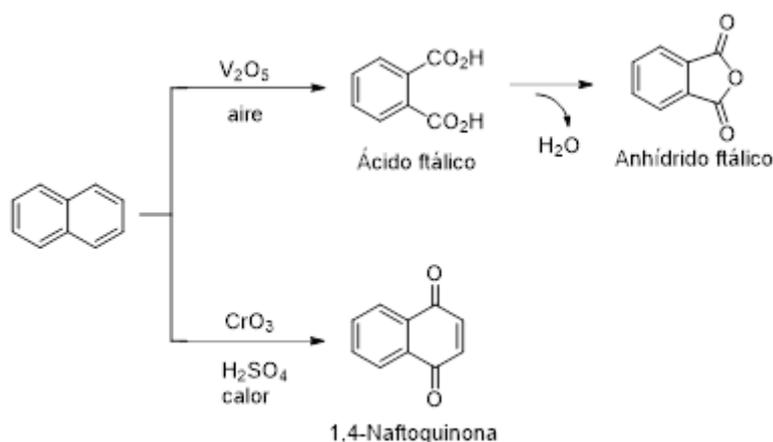
Las reglas de orientación en el ataque en bencenos sustituidos pueden hacerse fácilmente extensivas al núcleo de naftaleno.

El anillo sustituido es el más afectado por los sustituyentes ya presentes: un grupo activante normalmente dirige al electrófilo entrante al mismo anillo, mientras que un grupo desactivante lo dirige al otro.

## Reacciones de Oxidación y de reducción

El naftaleno, al igual que polinucleares superiores, puede sufrir reacciones de oxidación y reducción a expensas de consumir la aromaticidad de algún anillo bencénico.

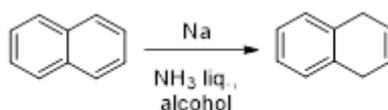
La oxidación enérgica del naftaleno produce la ruptura de uno de los anillos. La oxidación suave da lugar a 1,4-naftoquinona, pero los rendimientos con frecuencia son bajos.



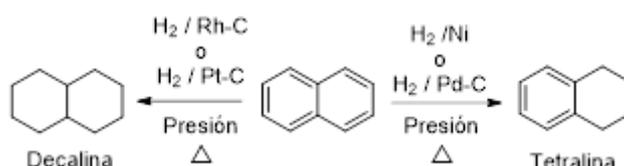
La oxidación más vigorosa da lugar a la pérdida de un anillo y constituye una preparación comercial de anhídrido ftálico.

La reducción conduce a diferentes productos según las condiciones de la reacción:

En condiciones en las que el benceno no se reduce en absoluto, el naftaleno es capaz de aceptar cuatro electrones desde el sodio. La reducción de Birch del naftaleno produce 1,4-dihidronaftaleno, que aún conserva la aromaticidad de un anillo.

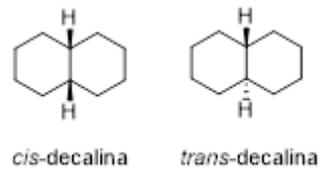


La hidrogenación catalítica da origen al 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina) o decahidronaftaleno (decalina) dependiendo del catalizador o las condiciones de reacción.



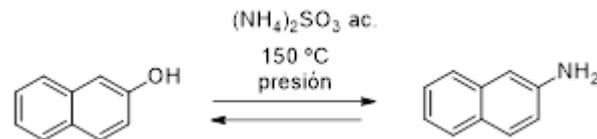
La *cis* decalina es el producto principal de la hidrogenación total. Tanto la tetralina como la decalina son líquidos de elevado punto de ebullición que se emplean como solventes en numerosas reacciones.

La decalina posee dos formas diastereoisoméricas, según que los hidrógenos en los carbonos de la unión de los anillos sean *cis* o *trans*.



### Reacción de *Bucherer*

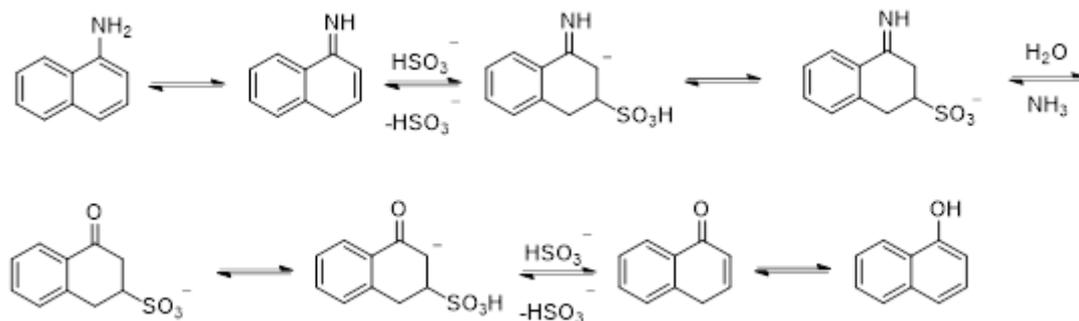
Es una de las reacciones más importantes del naftaleno y no es aplicable a la serie del benceno. Consiste en la conversión reversible de  $\alpha$ -naftol hacia  $\alpha$ -naftilamina en presencia de amoníaco y bisulfito de sodio. También es aplicable a la interconversión de  $\beta$ -naftol y  $\beta$ -naftilamina.



La reacción es reversible y es una ruta muy útil para pasar de amina a naftol.

### Mecanismo

El ion sulfito o el bisulfito es esencial para esta reacción. La amina y el naftol están en equilibrio con una pequeña cantidad de forma imina y ceto respectivamente.

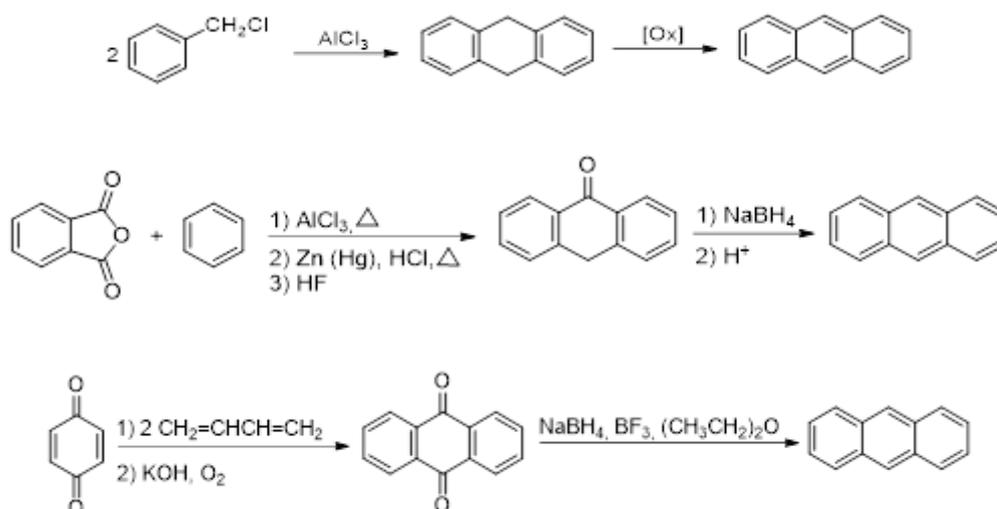


## Hidrocarburos bencénicos tricíclicos: antraceno y fenantreno

Debido a sus propiedades, también el antraceno y el fenantreno se clasifican como aromáticos.

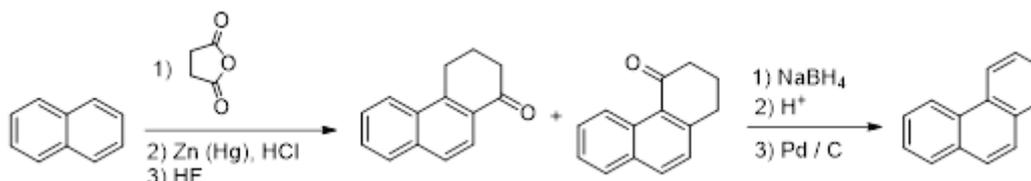
La descripción de los orbitales atómicos sigue el mismo esquema para el naftaleno y conduce al mismo tipo de resultados: estructuras planas con nubes p que se traslapan parcialmente por encima y por debajo del plano de la molécula.

## Síntesis de antraceno



## Síntesis de fenantreno

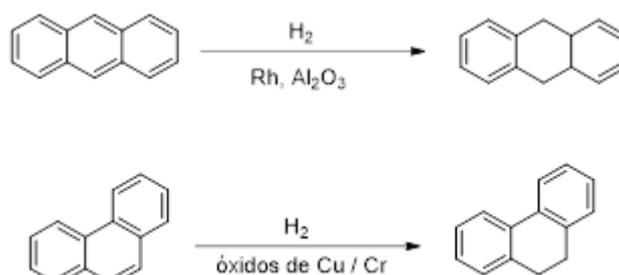
El método es muy similar a la obtención de naftaleno, y consiste en una reacción de Friedel-Crafts del naftaleno con anhídrido butanodioico (succínico) en nitrobenceno que conduce a la sustitución en  $\alpha$  y  $\beta$ , los dos productos así obtenidos se reducen en las condiciones de *Clemmensen* para a continuación ciclarse y dar el esqueleto del fenantreno, por reducción, eliminación y deshidrogenación.



## Reacciones de antracenos y fenantrenos

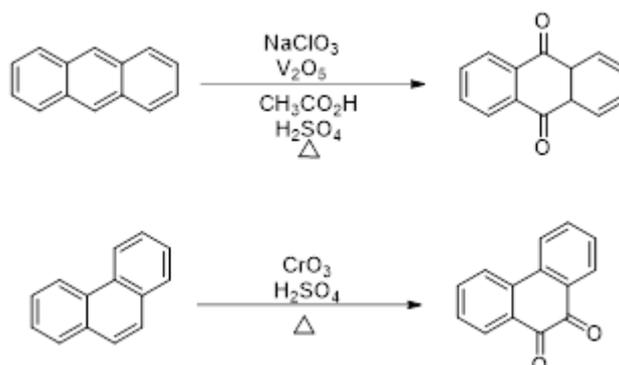
### Reducción

El antraceno acepta dos electrones y el anillo central se reduce, conservándose la aromaticidad de dos anillos.

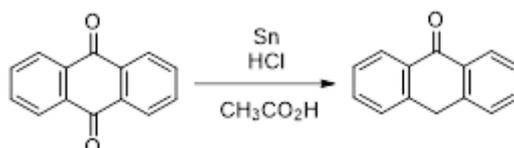


## Oxidación

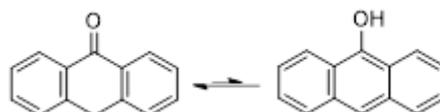
Tanto en el antraceno como en el fenantreno la oxidación se produce en el anillo central, para preservar el máximo grado de aromaticidad en los anillos extremos. Fácilmente se oxidan a quinonas.



La antraquinona obtenida se puede luego reducir parcialmente a antrona.

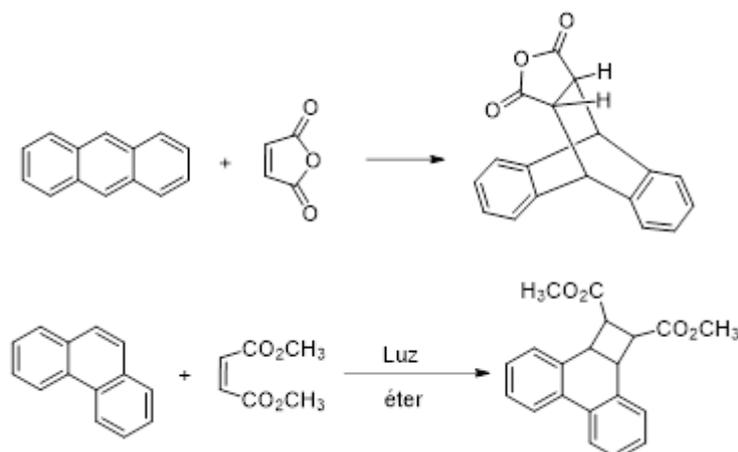


La antrona es la forma ceto del 9-antranol.



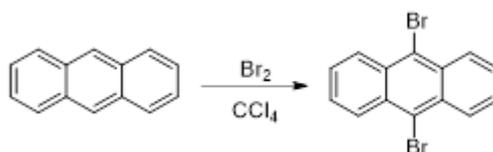
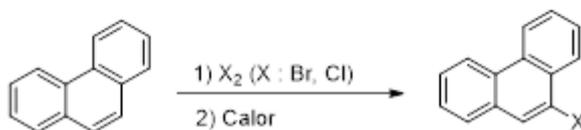
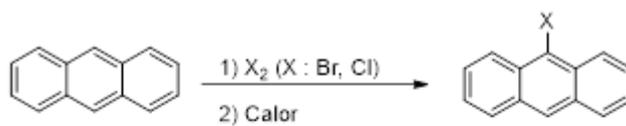
Estas reacciones muestran la reactividad característica de las posiciones 9 y 10 debido a que la contribución del tercer anillo bencénico a la estabilización por resonancia es baja.

Esta reactividad se observa por la capacidad del antraceno de actuar como dieno en las reacciones de Diels –Alder (Cicloadiciones).



**Sustitución electrofílica aromática**

Las reacciones de SEA en el antraceno y fenantreno ocurren más fácilmente en la posición 9 y frecuentemente dan productos disustituidos.



Debido a la reactividad de los hidrocarburos aromáticos polibencenoides, se deben establecer condiciones especiales para cada tipo de reacción.