

AMINAS AROMÁTICAS, FENOLES Y QUINONAS. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

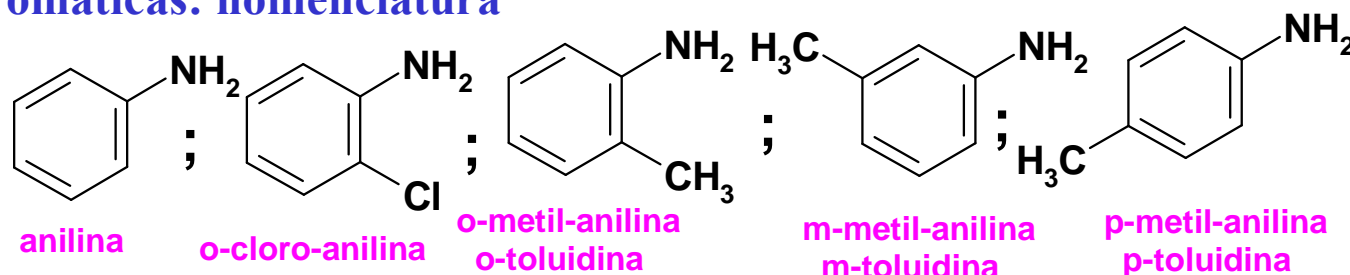
Objetivos

Nombrar y formular las aminas aromáticas resaltando la basicidad que poseen en comparación con las de sus análogas alifáticas y comprender los efectos que ejercen los sustituyentes sobre la basicidad de estas compuestos. Conocer las particularidades de las reacciones S_EAr de las aminas aromáticas, particularmente las de la anilina y sus derivados. Resaltar los más importantes métodos de preparación de la anilina. Reconocer la estructura de las sales de diazonio, su relación con las aminas y su gran interés en la síntesis orgánica de compuestos aromáticos y en la industria de colorantes.

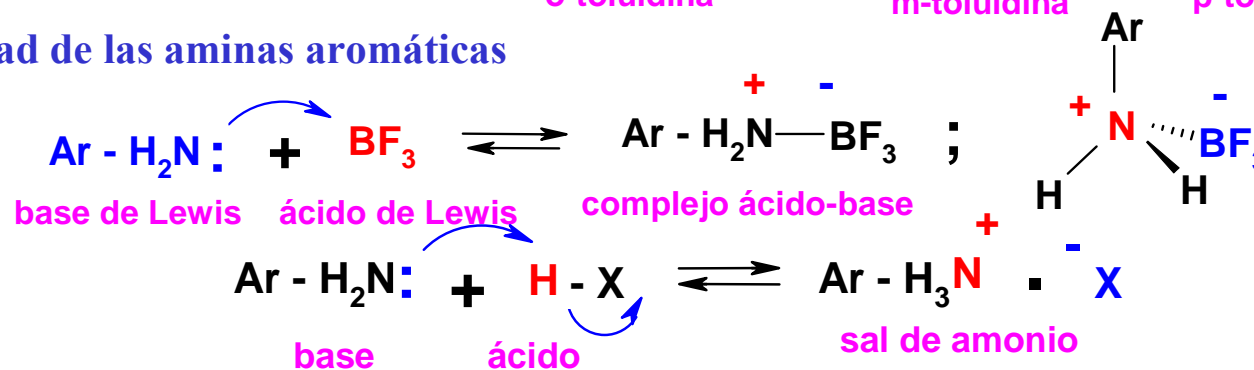
Nombrar y formular los fenoles destacando la acidez que presentan en relación con los alcoholes alifáticos y los efectos que los diversos tipos de sustituyentes ejercen sobre esta propiedad. Conocer la peculiaridades de las reacciones S_EAr de los fenoles y sus derivados. Estudiar otras reacciones importantes de los fenoles que son importantes en síntesis orgánica, con especial énfasis en la oxidación como método de preparación de quinonas.

Finalmente, estudiar sucintamente algunos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, su papel en la industria y sus posibles acciones contaminantes y biológicas.

Aminas aromáticas: nomenclatura



Basicidad de las aminas aromáticas



Comparando con el amoniaco ($\text{pK}_B = 4,74$) y con las alquilaminas ($\text{pK}_B \approx 3-3,5$), las arilaminas son mucho menos básicas ya que presentan un $\text{pK}_B \approx 9-10$. Es interesante resaltar que ciertas aminas aromáticas tienen el par electrónico del nitrógeno comprometido en el sextete aromático y por ello su basicidad es muy baja, tal como ocurre con el pirrol ($\text{pK}_B = 15$). Por el contrario, la piridina retiene su par sin compartir sobre el nitrógeno y por ello conserva intacta su basicidad ($\text{pK}_B = 8,75$).

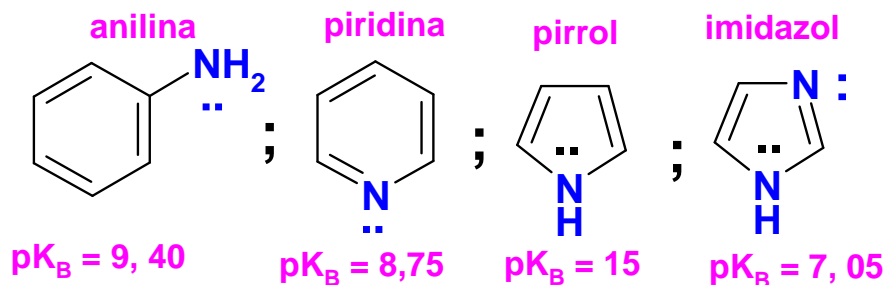
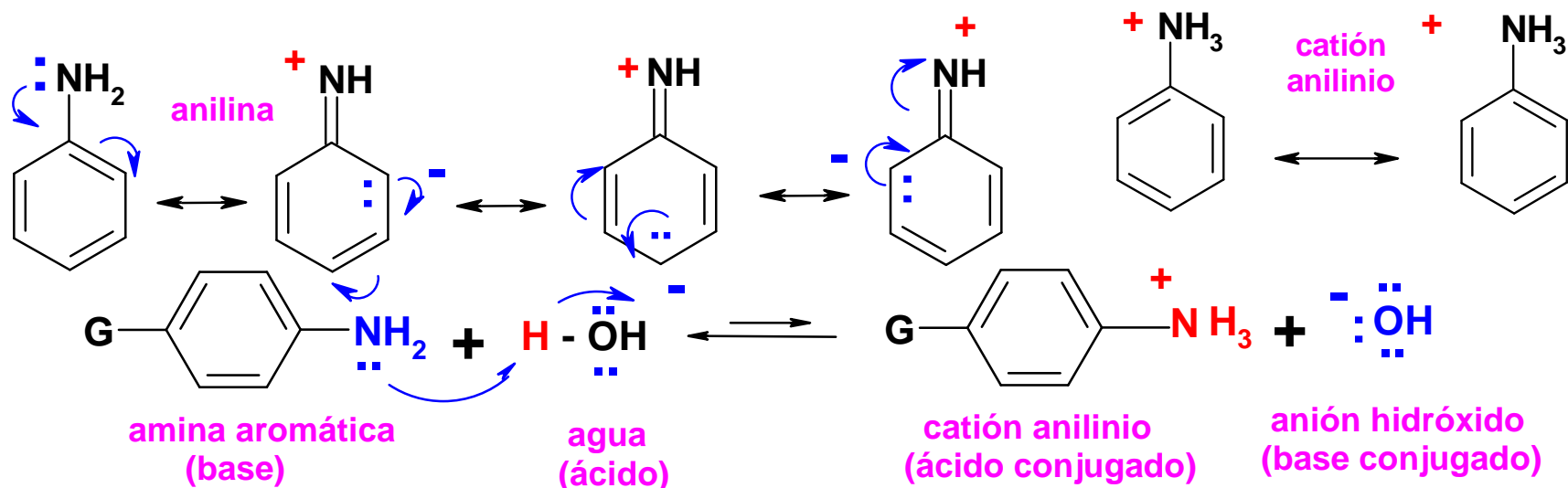


TABLA I. Basicidad de las aminas aromáticas

Alquilaminas	$K_B \cdot 10^{-4}$	pK_B	Arilaminas	$K_B \cdot 10^{-10}$	pK_B
Amoniaco	0,18	4,74	Anilina	4,0	9,40
A. primarias			N-metilanilina	6,1	9,21
Metilamina	4,3	3,36	N,N-dimetilanilina	11,6	8,94
Etilamina	4,4	3,36	p-Toluidina	1,2	8,92
N-Propilamina	4,7	3,32	p-Fluoroanilina	4,4	9,36
Isopropilamina	4,0	3,40	p-Cloroanilina	1,0	10,00
N-Butilamina	4,8	3,32	p-Bromoanilina	7,0	10,15
Ciclohexilamina	4,7	3,33	p-Yodoanilina	6,0	10,22
Bencilamina	0,2	4,67	Anisidina	0,2	8,70
A. secundarias			p-Nitroanilina	0,001	13,00
Dimetilamina	5,3	3,28	A. Heterocíclicas		
Dietilamina	9,8	3,01	Pirrol	0,00001	≈ 15
Di-n-propilamina	10	3,00	Pirrolidina	$1,9 \cdot 10^7$	2,73
A. terciarias			Imidazol	0,089	7,05
Trimetilamina	0,55	4,26	Piridina	0,18	8,75
Trietilamina	4,7	3,24	Piperidina	$1,3 \cdot 10^7$	2,88
Tri-n-propilamina	4,5	3,35			

Las arilaminas son menos básicas que las alquilaminas porque tienen el par electrónico del nitrógeno deslocalizado por resonancia entre las posiciones orto y para. Los ácidos conjugados, como el catión anilinio ya no pueden presentar sino las dos formas resonantes clásicas de Kekulé:



La naturaleza del sustituyente G y su posición sobre el anillo aromático influyen notablemente sobre la basicidad de las aminas aromáticas. En términos generales, los grupos donantes electrónicos (activadores del anillo aromático y orientadores en orto y para), aumentan la basicidad de las aminas aromáticas, mientras que los grupos atractores de electrones (desactivadores del anillo aromático y orientadores en meta), disminuyen la basicidad de las aminas aromáticas.

En las TABLA II damos los valores de pK_A de algunos cationes anilinio, que son los ácidos conjugados de las aminas aromáticas. Es fácil advertir que cuanto más fuerte como ácido sea un catión anilinio, más débil será la base de la que deriva por protonación, o sea la amina aromática. Finalmente, conviene mencionar que el pK_A de un catión anilinio es el pH al que la mitad de las moléculas están protonadas. A menor pH (más ácido el medio) la amina está preferentemente protonada (RNH_3^+) mientras que a mayor pH (medio más básico), la amina está preferentemente neutra (RNH_2). Además en medio acuoso se cumple que ($\text{pK}_A + \text{pK}_B = 14$).

TABLA II . Efecto de los sustituyentes sobre la basicidad de las aminas aromáticas


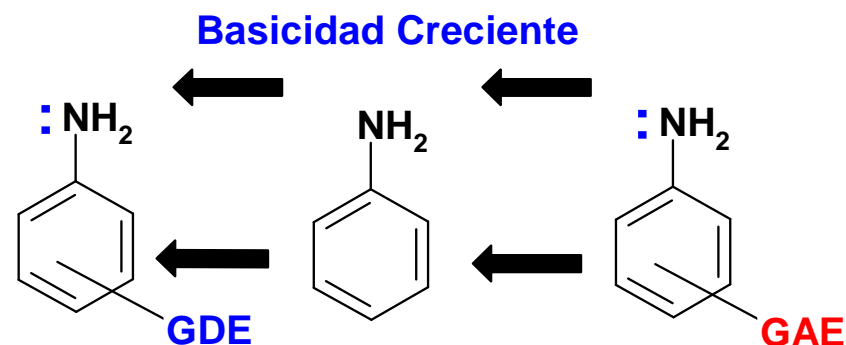
Basicidad	Sustituyente G (posición para)	pK_A (ArH_3N^+) pK_B	Efecto G sobre S_EAr
Base más fuerte Ácido conjugado más débil	- NH ₂	6, 15 pK_B (7, 85)	Grupos activantes
	- OCH ₃	5, 30 pK_B (8, 70)	
	- CH ₃	5, 08 pK_B (8, 92)	
	H	4, 60 pK_B (9, 40)	
	-Cl	4,00 pK_B (10, 00)	Grupos desactivantes
	-Br	3, 85 pK_B (10, 15)	
- NO ₂	1, 00 pK_B (13, 00)		
Base más débil Ácido conjugado más fuerte			

TABLA III. Efectos de los sustituyentes sobre la basicidad de las aminas aromáticas

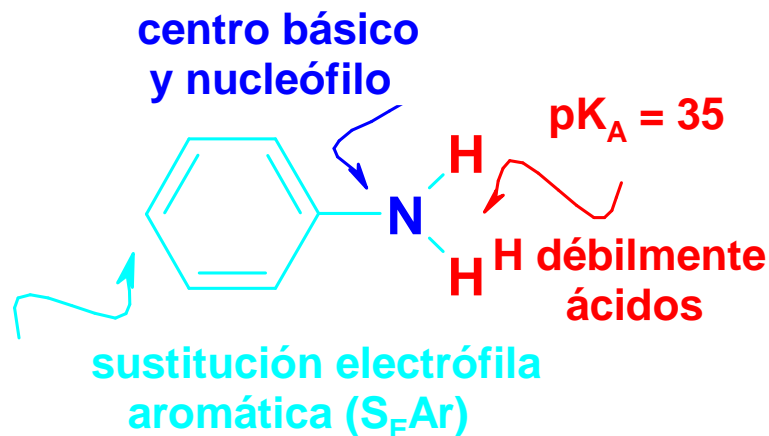
Sustituyentes	pK _A a 25°C		
	Orto	meta	para
H	4, 60	4, 60	4, 60
Metoxi (-OMe) (- I y + R)	4, 52	4, 23	5, 30
Metil (-Me) (- I)	4, 44	4, 72	5, 08
Flúor (-F) (- I y + R)	3, 20	3, 57	4, 64
Cloro (-Cl) (- I y + R)	2, 65	3, 52	4, 00
Yodo (-I) (- I y + R)	2, 53	3, 58	3, 78
Bromo (-Br) (- I y + R)	2, 60	3, 60	3, 85
Trifluorometil (-CF ₃) (- I y + R)		3, 20	2, 75
Benzoilo (-COPh) (- I y - R)			2, 17
Ciano (-C≡N) (- I y - R)	0, 95	2, 75	1, 74
Nitro (-NO ₂) (- I y + R)	- 0, 26	2, 47	1, 00



Reactividad química de las arilaminas

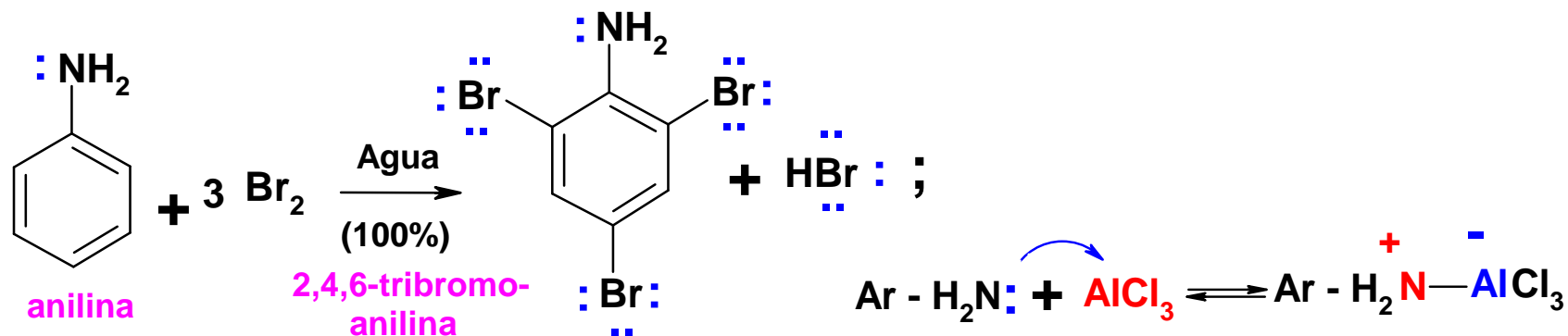
Las arilaminas son compuestos bifuncionales (contienen dos grupos funcionales) que presentan un grupo amino situado sobre un anillo aromático y sus propiedades químicas están claramente relacionadas con la presencia de estos grupos, aunque conviene precisar que no son independientes. Dicho de otro modo, los dos grupos funcionales se influyen mutuamente alterando las propiedades individuales y así, la presencia del amino hace que las reacciones S_EAr del anillo aromático sean más rápidas que las del benceno y de modo similar el anillo aromático disminuye la basicidad y la nucleofilia del grupo amino.

Las arilaminas primarias y secundarias son asimismo débilmente ácidas ($pK_A \approx 35$) por la presencia de uno o dos hidrógenos unidos al nitrógeno, pero son mucho menos ácidos que los alcoholes ($pK_A \approx 16-18$) y los fenoles ($pK_A \approx 10$).

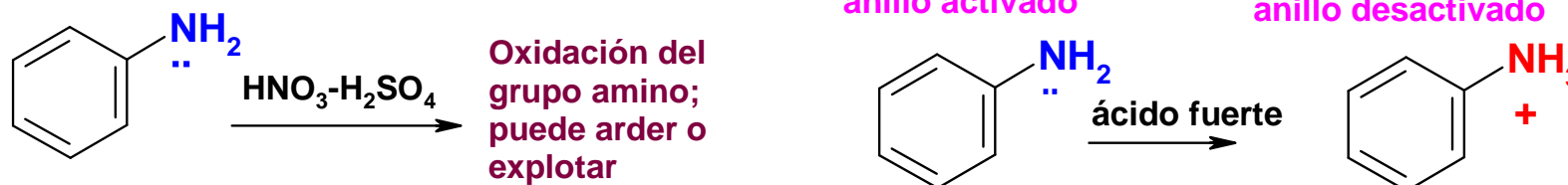


Sustituciones electrófilas sobre arilaminas

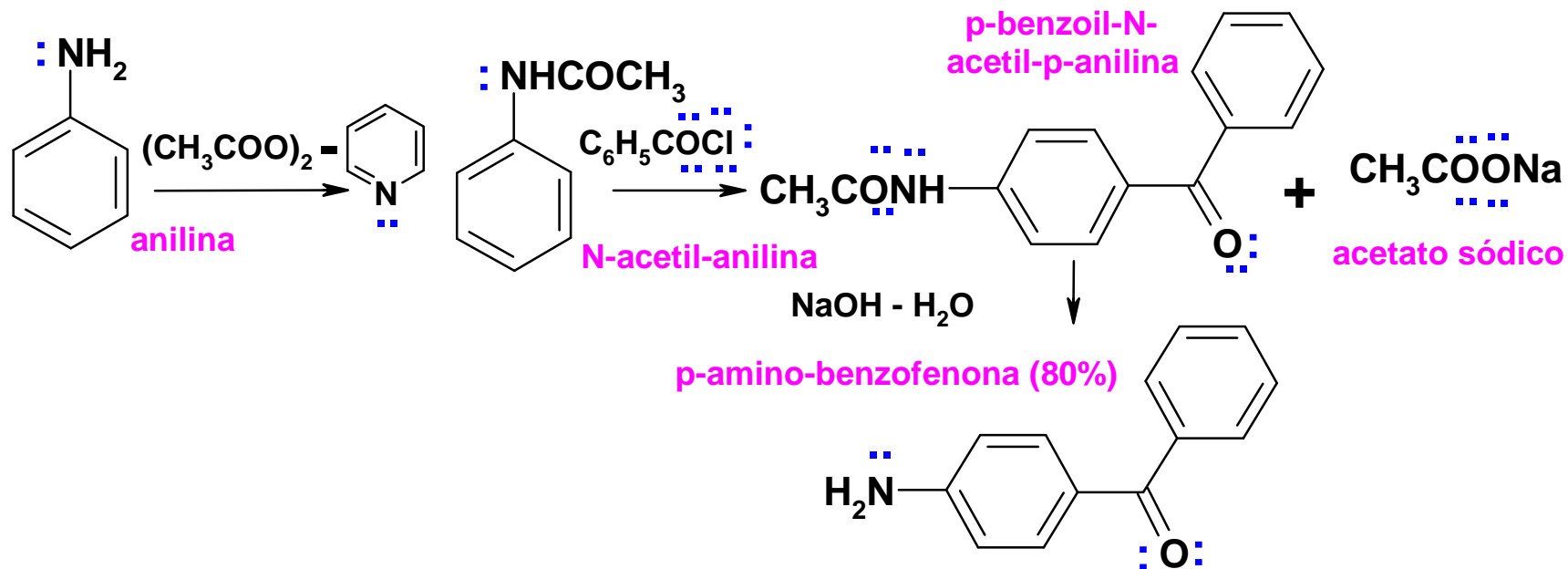
El grupo amino es activante y orientador en orto y para, por lo que las arilaminas son tan reactivas que en ocasiones ocurren polisustituciones en las alquilaciones de Friedel-Crafts. Tampoco marchan bien la acilaciones de Friedel-Crafts porque la gran nucleofilia del grupo amino hace que reaccione con el catalizador (un electrófilo), de tal modo que se desactiva el anillo aromático (el N se transforma en sal de amonio y adquiere carga positiva) y no se produce la S_EAr . La capacidad activante del grupo nitro es tal que la anilina se broma en medio acuoso, en ausencia de catalizador incorporando dos átomos de bromo en orto y uno en para:

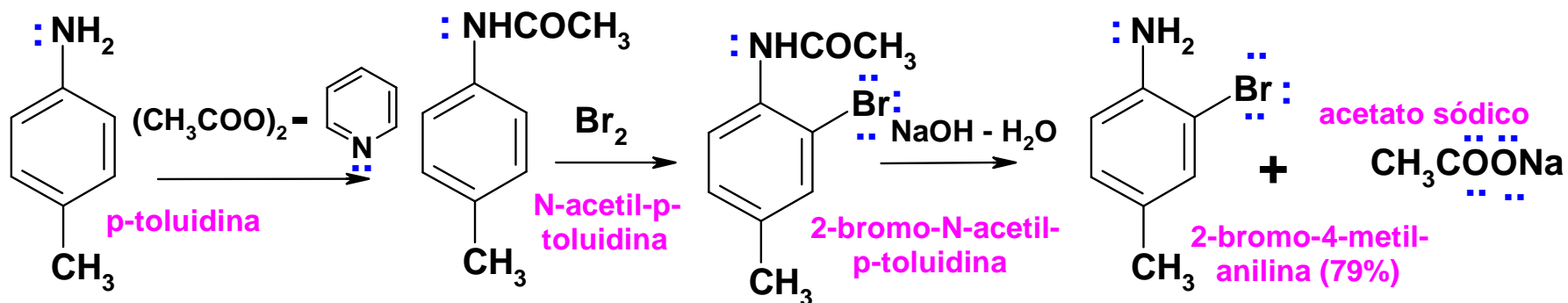


Tampoco marchan bien las nitraciones de las aminas aromáticas, pues se oxida el grupo amino y la reacción se vuelve peligrosa, ya que puede producirse un incendio o una explosión. Los ácidos fuertes protonan el grupo amino transformándolo en amonio, que al ser fuertemente desactivante hace más difícil la reacción y cuando ocurre se efectúa en meta:

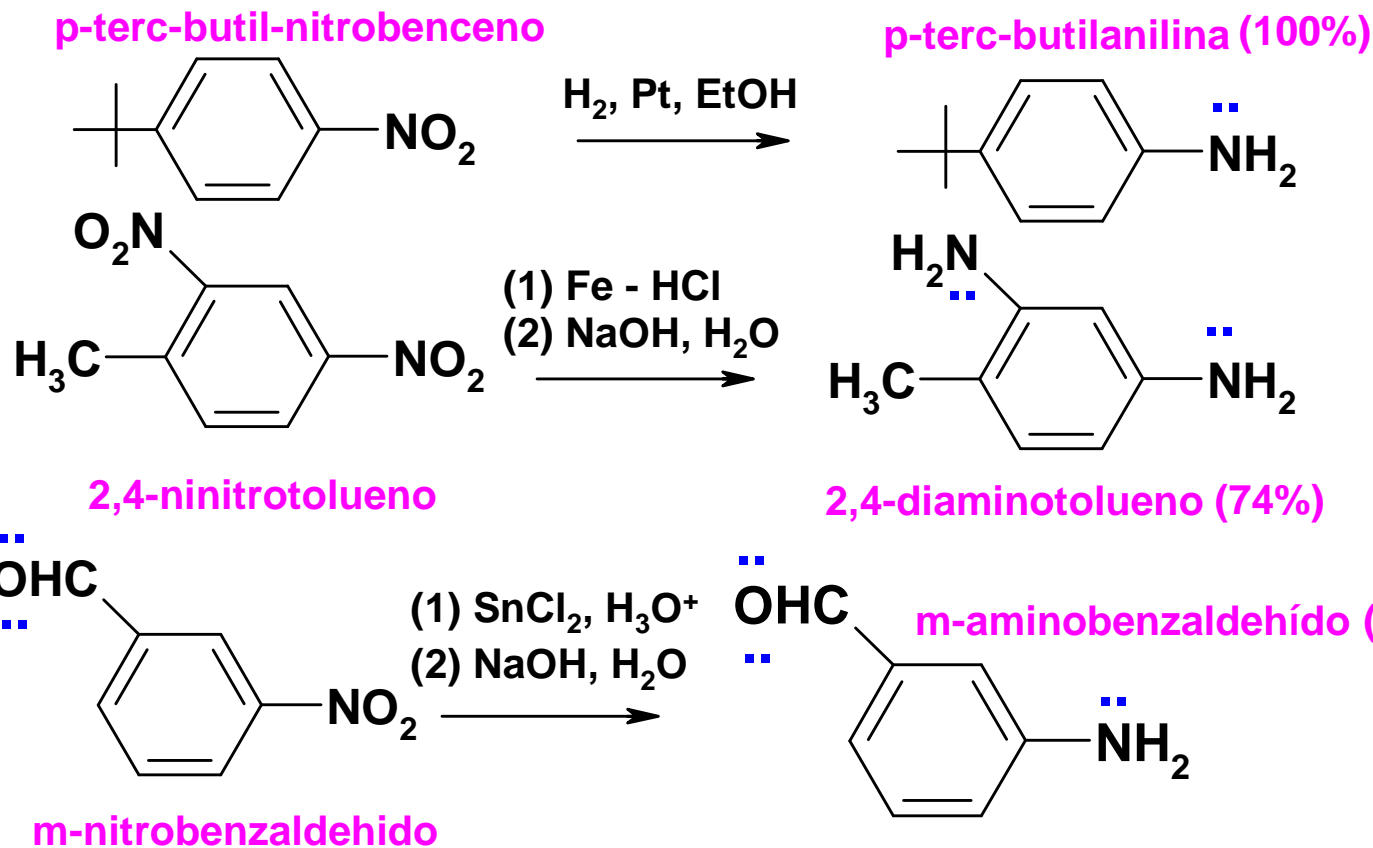


La monosustitución y la acilación se pueden efectuar fácilmente, protegiendo previamente el grupo amino por acilación, con lo que se convierte en acilamino (-NHCOR), es decir una amida, que ya es menos reactivo, aun cuando actúa como activante y orientador en orto y para. Además, la sustitución en orto está disminuida o no llega a producirse por efecto estérico, obteniéndose muy mayoritaria o únicamente el producto para. Posteriormente se puede desproteger el grupo amino por hidrólisis en medio alcalino:

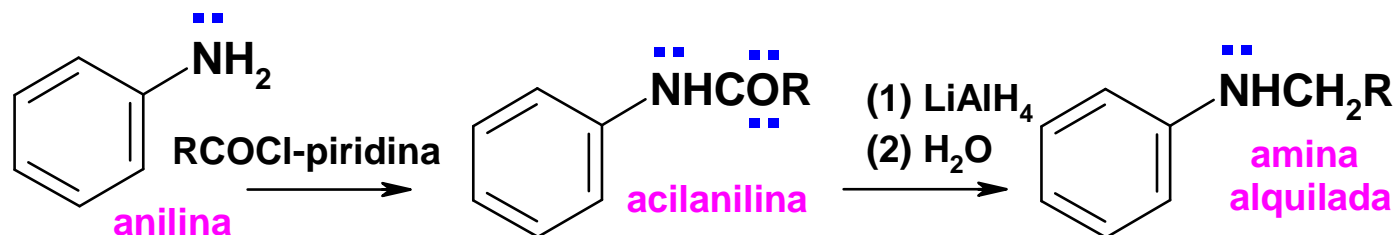




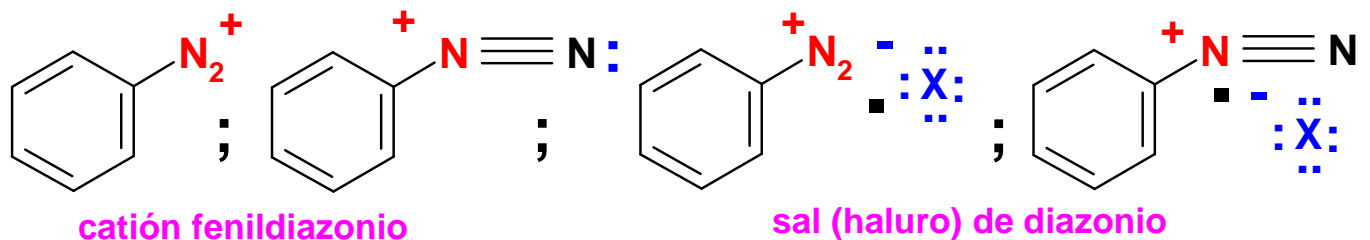
Síntesis de arilaminas



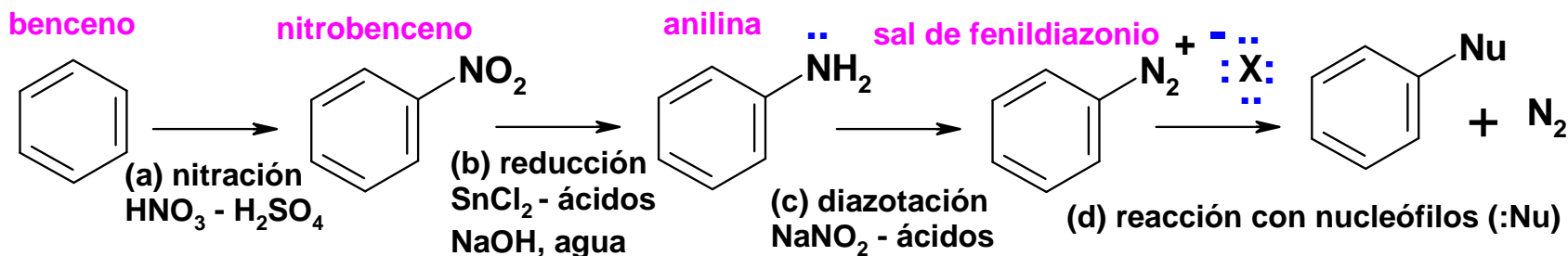
Es posible transformar las arilaminas primarias en alquilarilaminas por la secuencia acilación-reducción:



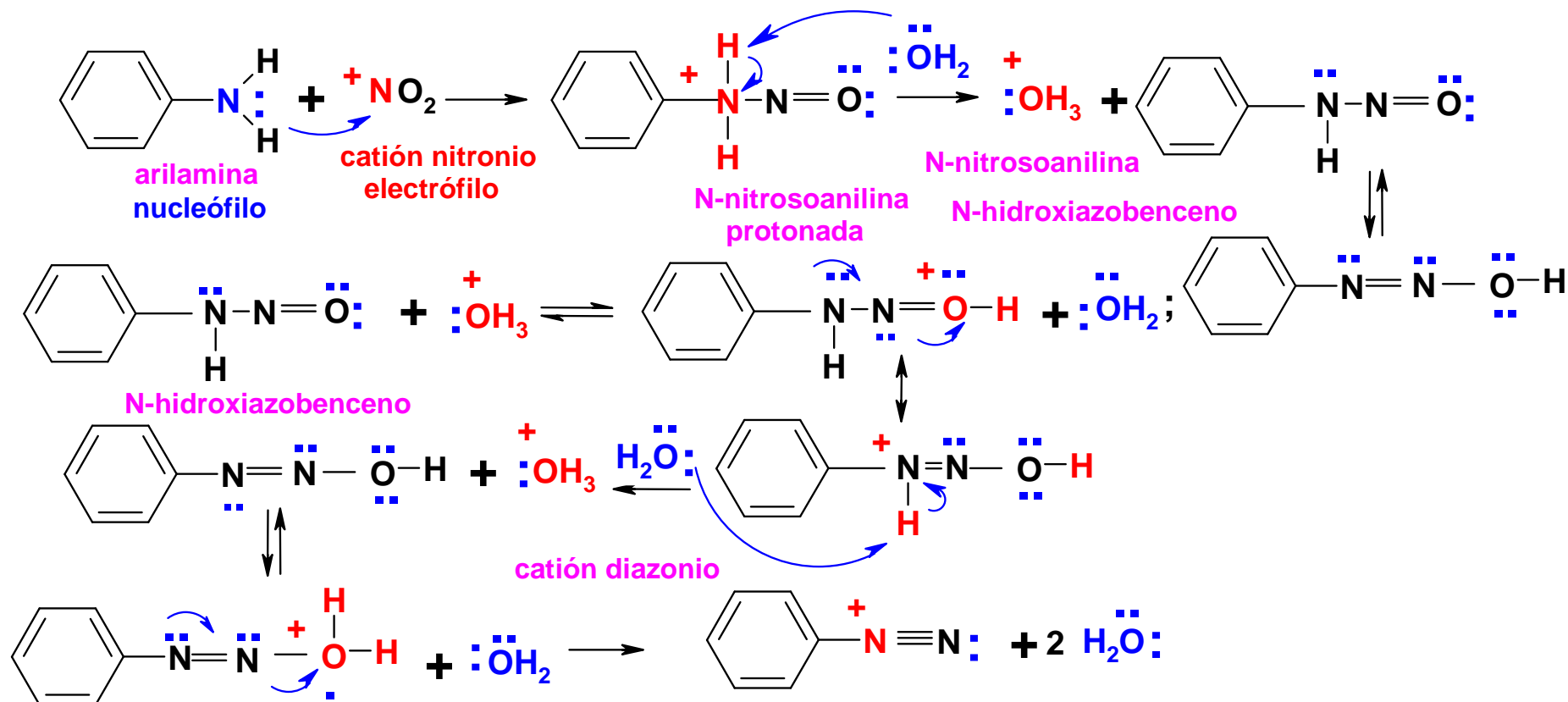
Sales de diazonio



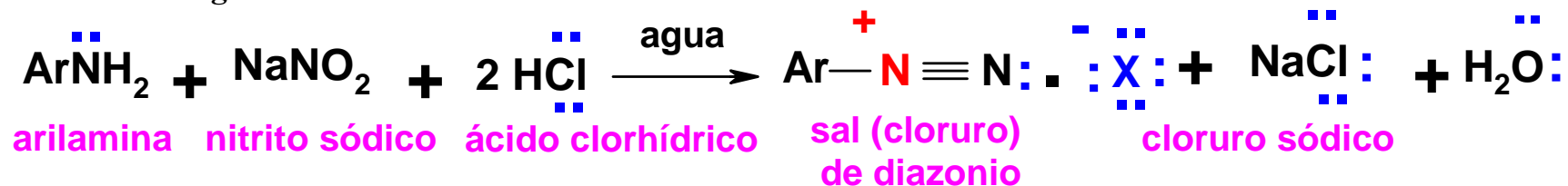
Las sales de diazonio se preparan por reacción de una arilamina primaria con una fuente de ácido nitroso (HNO_2) (NaNO_2 - ácidos) y las aminas pueden prepararse por reducción de los nitrocompuestos aromáticos. La gran utilidad de las sales de diazonio radica en que reaccionan con una gran variedad de nucleófilos para dar productos de sustitución, en la que el grupo ($-\text{N}_2^+$) es reemplazado por un nucleófilo (Nu^-):



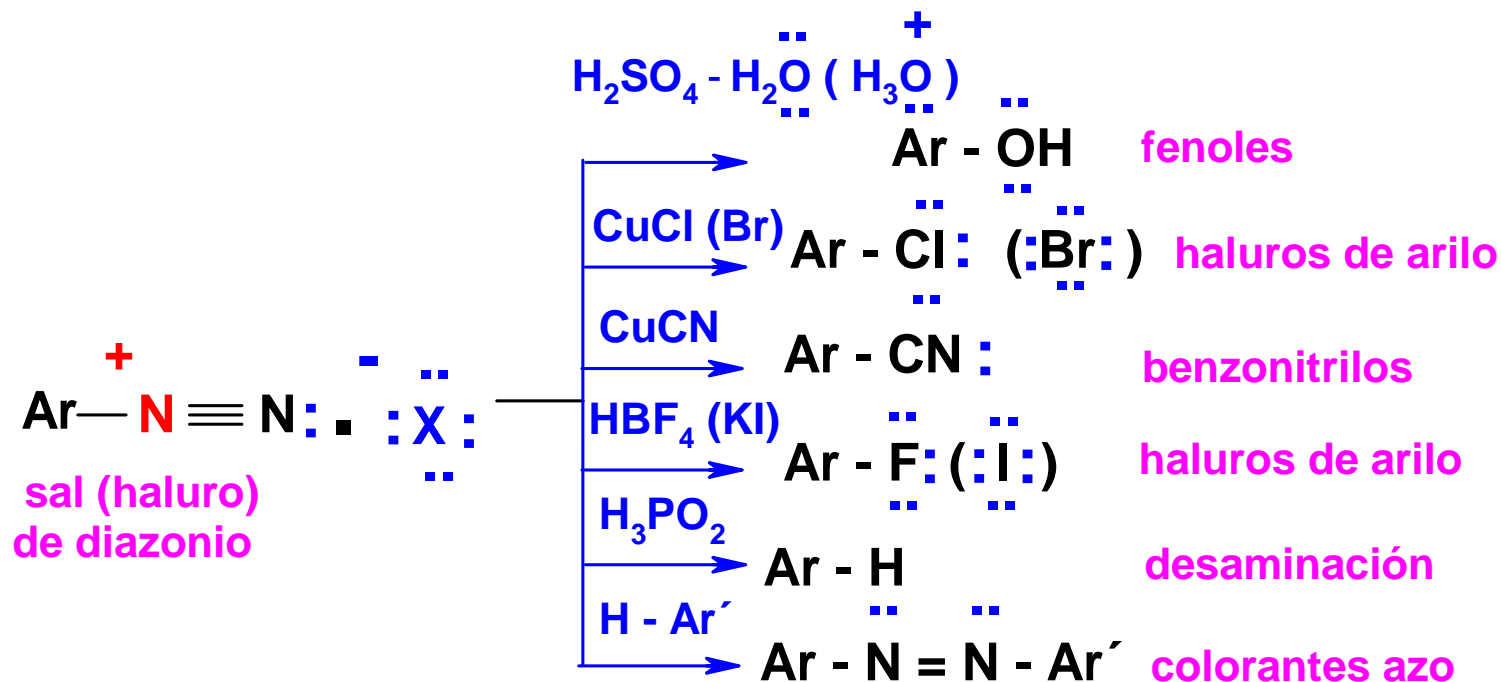
La reacción de la arilamina con ácido nitroso se conoce como diazotación de la amina y el proceso ocurre así:



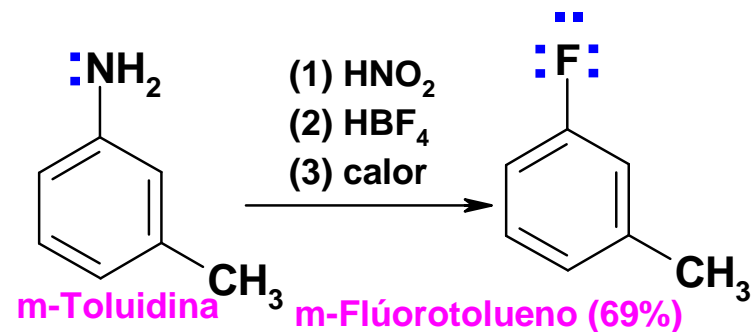
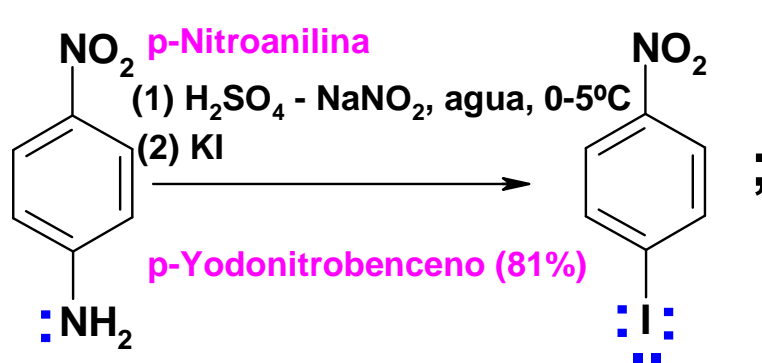
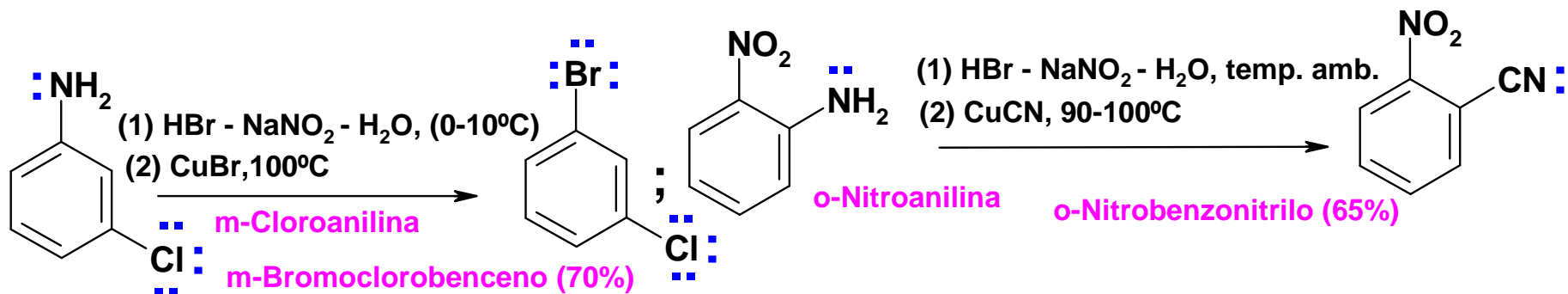
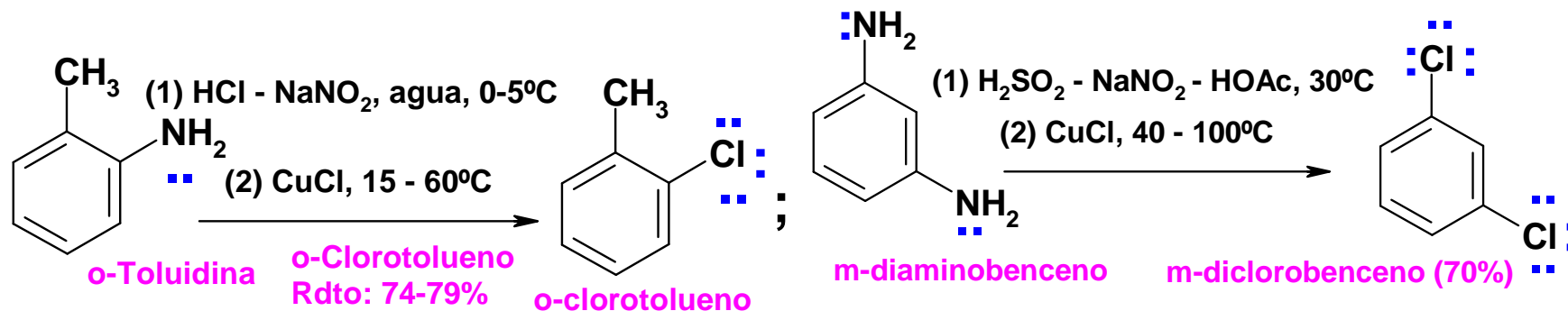
La reacción global es:

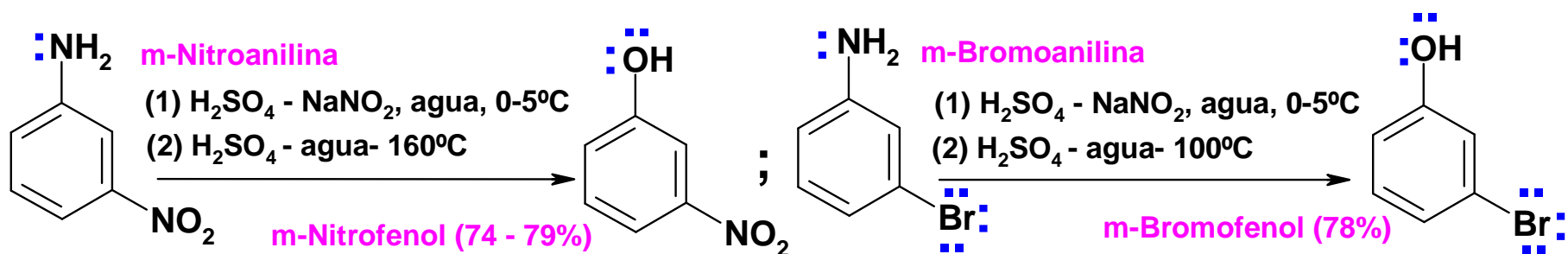


Las reacciones de las sales de diazonio con diversos nucleófilos originan toda una variedad de derivados aromáticos y por esta razón estas sales tienen un gran potencial y utilidad sintética. Así, con agua en medio fuertemente ácido (H_2SO_4) se producen fenoles, con sales de Cu (I) (Cl, Br) se producen cloruros y bromuros, con cianuro cuproso se originan benzonitrilos (estos procesos se conocen como reacción de Sandmeyer), con ácido tetrafluorobórico (HBF_4) o con KI se forman fluoruros y yoduros de arilo, respectivamente, con ácido hipofosforoso (H_3PO_2) se originan hidrocarburos aromáticos produciéndose la pérdida del amino de partida (reacción de desaminación) y finalmente, con hidrocarburos aromáticos (HAr) se reemplaza el grupo diazonio (N_2^+) por un arilo (Ar), formándose colorantes azo:



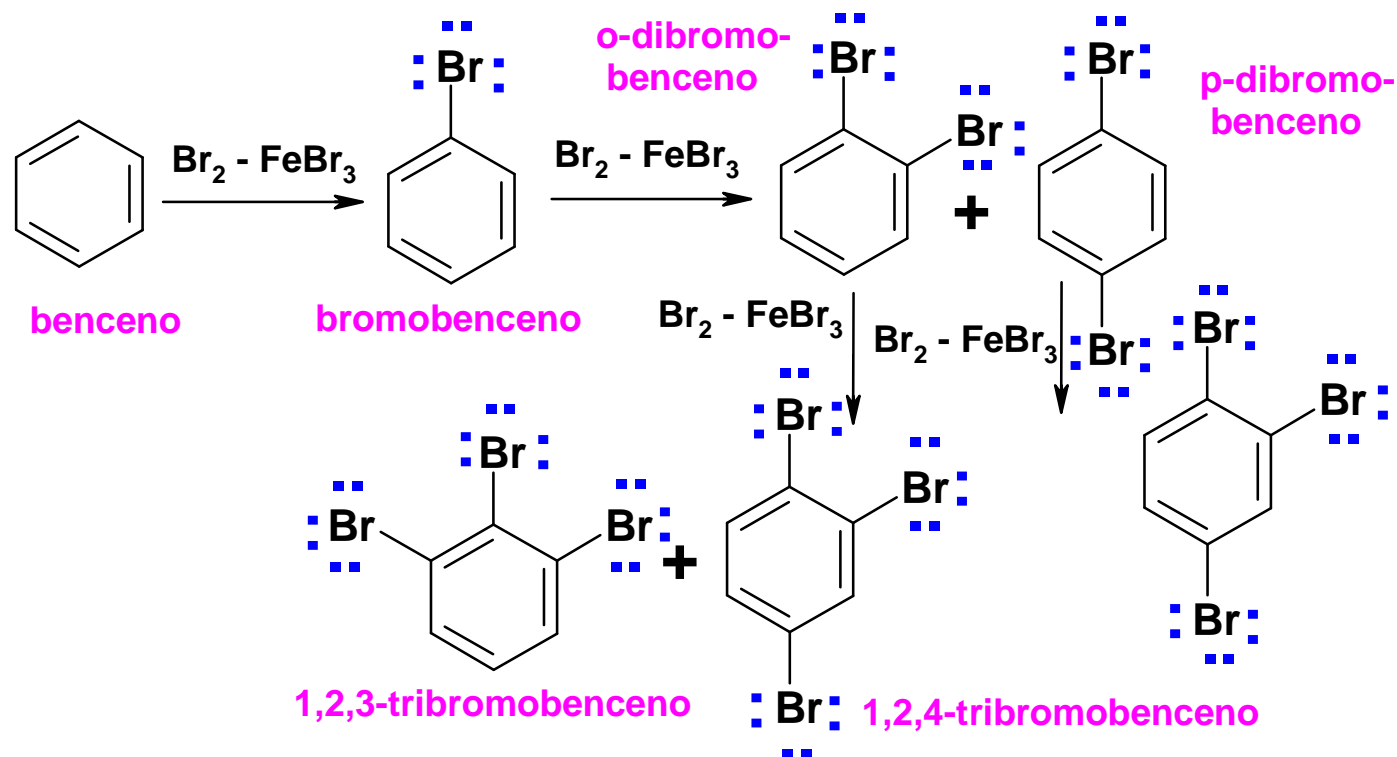
Ejemplos de síntesis a través de sales de diazonio



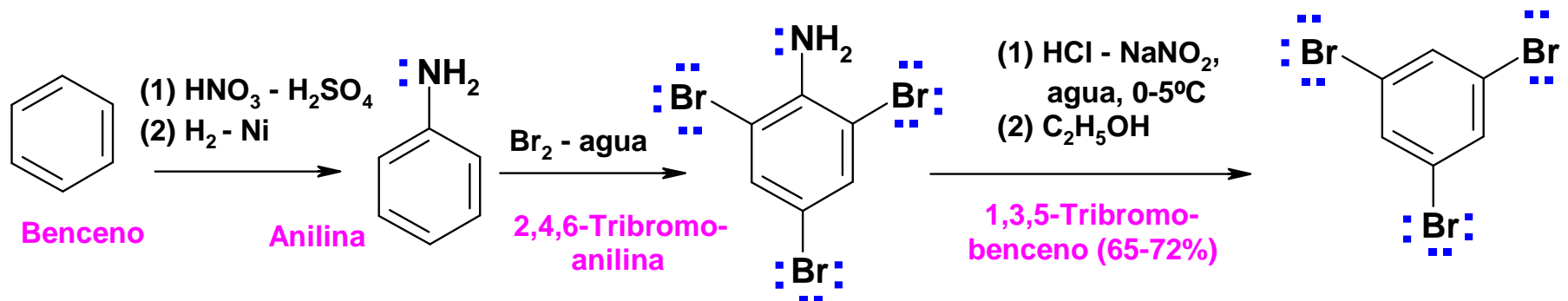


Síntesis del 1,3,5-tribromobenceno

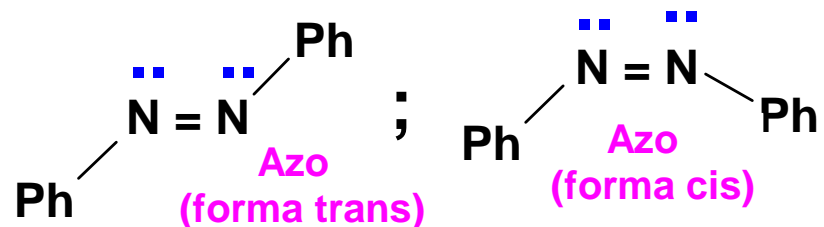
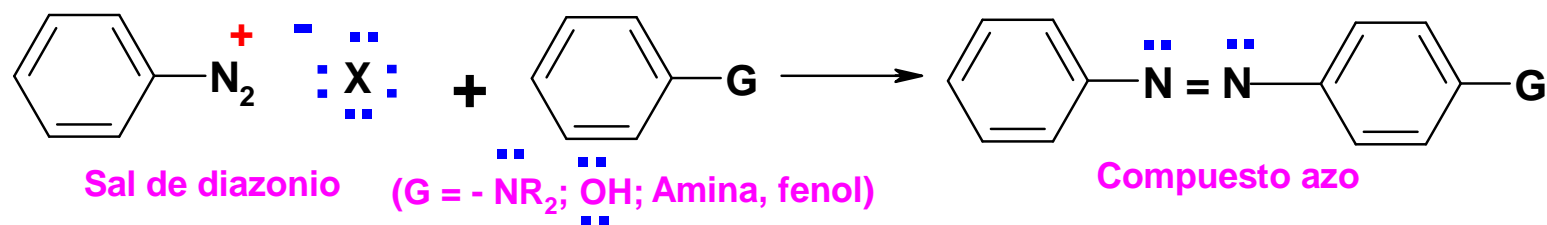
Una estrategia aparentemente lógica que conduce al fracaso, es introducir sucesivamente los átomos de bromo, pues ello conduciría a una mezcla de dos productos, el 1,2,3- y el 1,2,4-tribromobenceno:



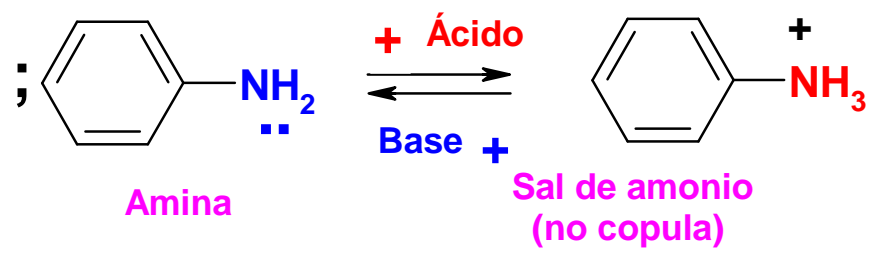
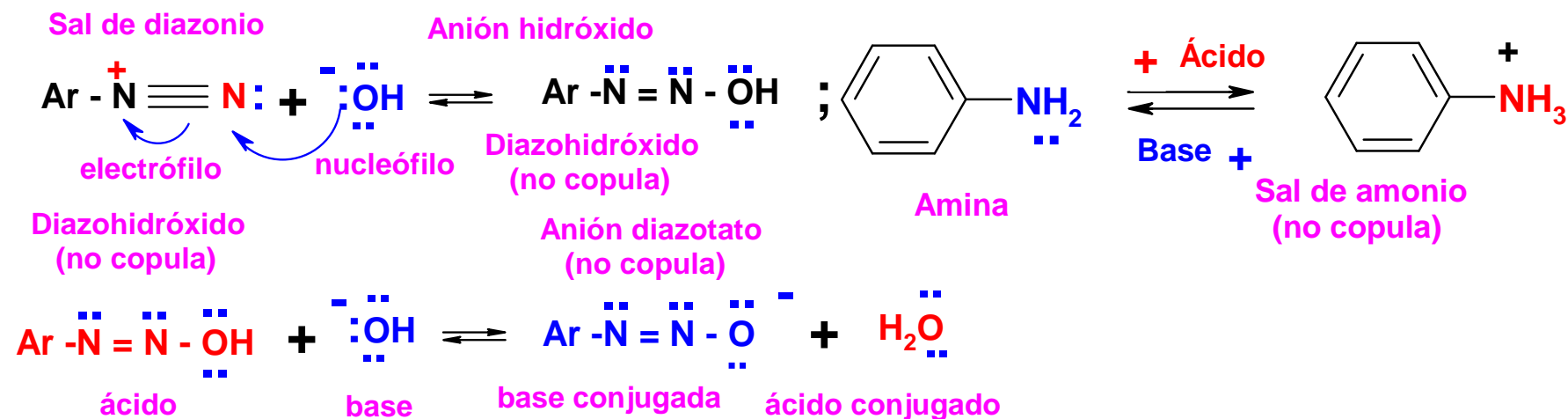
La estrategia correcta consiste en preparar la anilina a partir del benceno, bromarla aprovechando que el fuerte efecto activador del grupo amino provoca la introducción de tres átomos de bromo en las posiciones orto y para y finalmente proceder a la desaminación por conversión en sal de diazonio y tratamiento ácido:



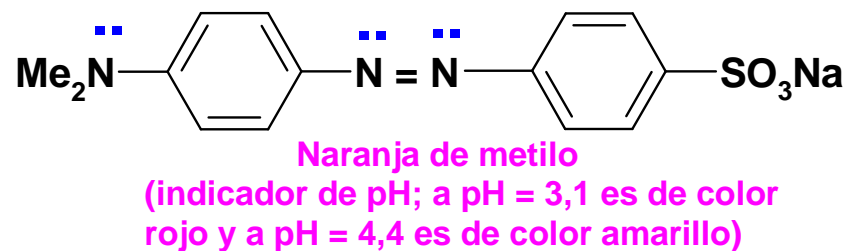
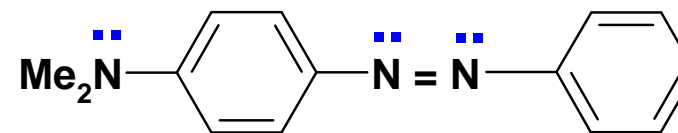
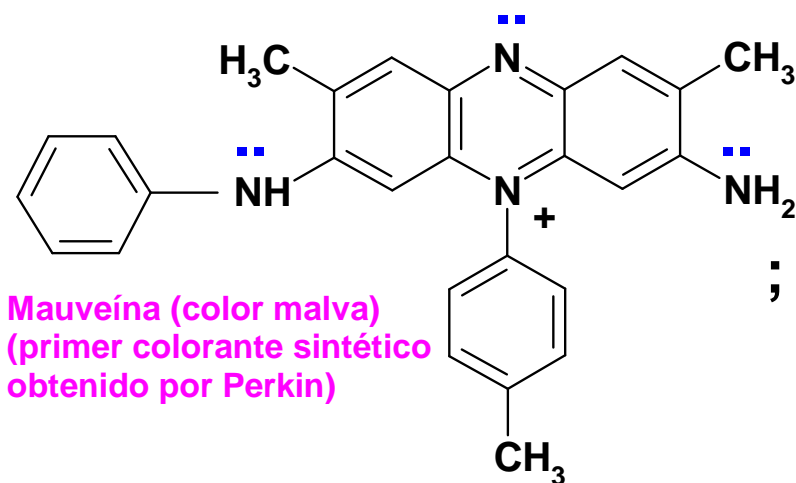
Reacciones de acoplamiento de las sales de diazonio

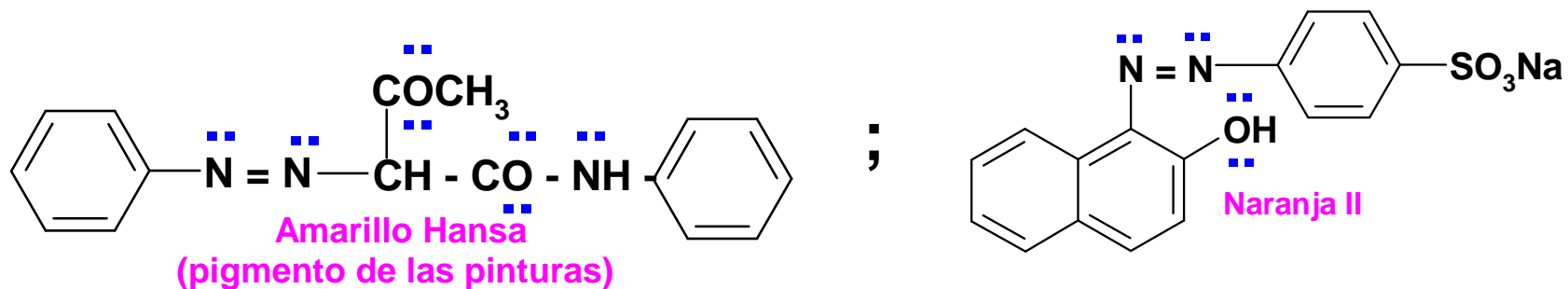
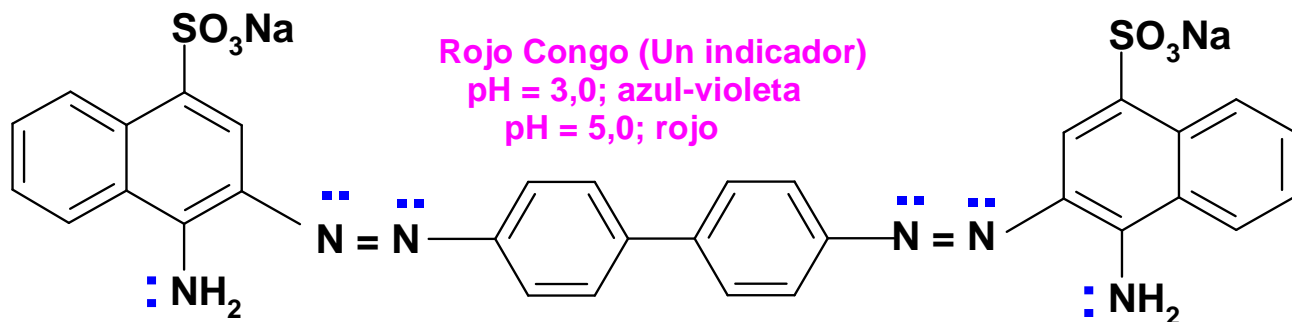
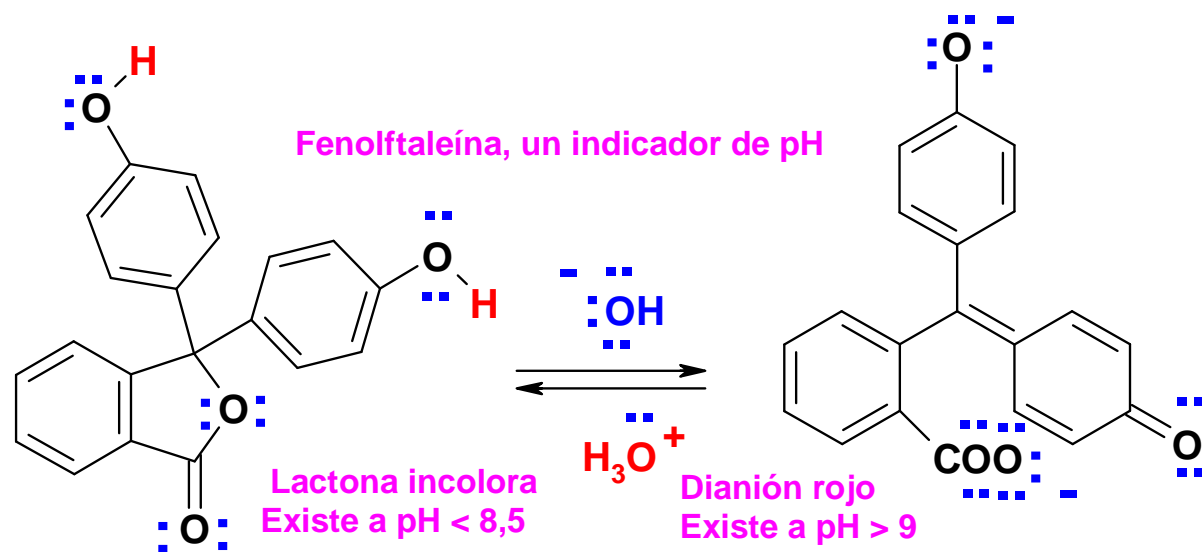


Las reacciones de copulación de las sales de diazonio con fenoles y aminas conducen a compuestos azo, intensamente coloreados. Estas reacciones no marchan bien en medios fuertemente alcalinos o ácidos, pues se forman especies que no pueden dar reacciones de copulación:

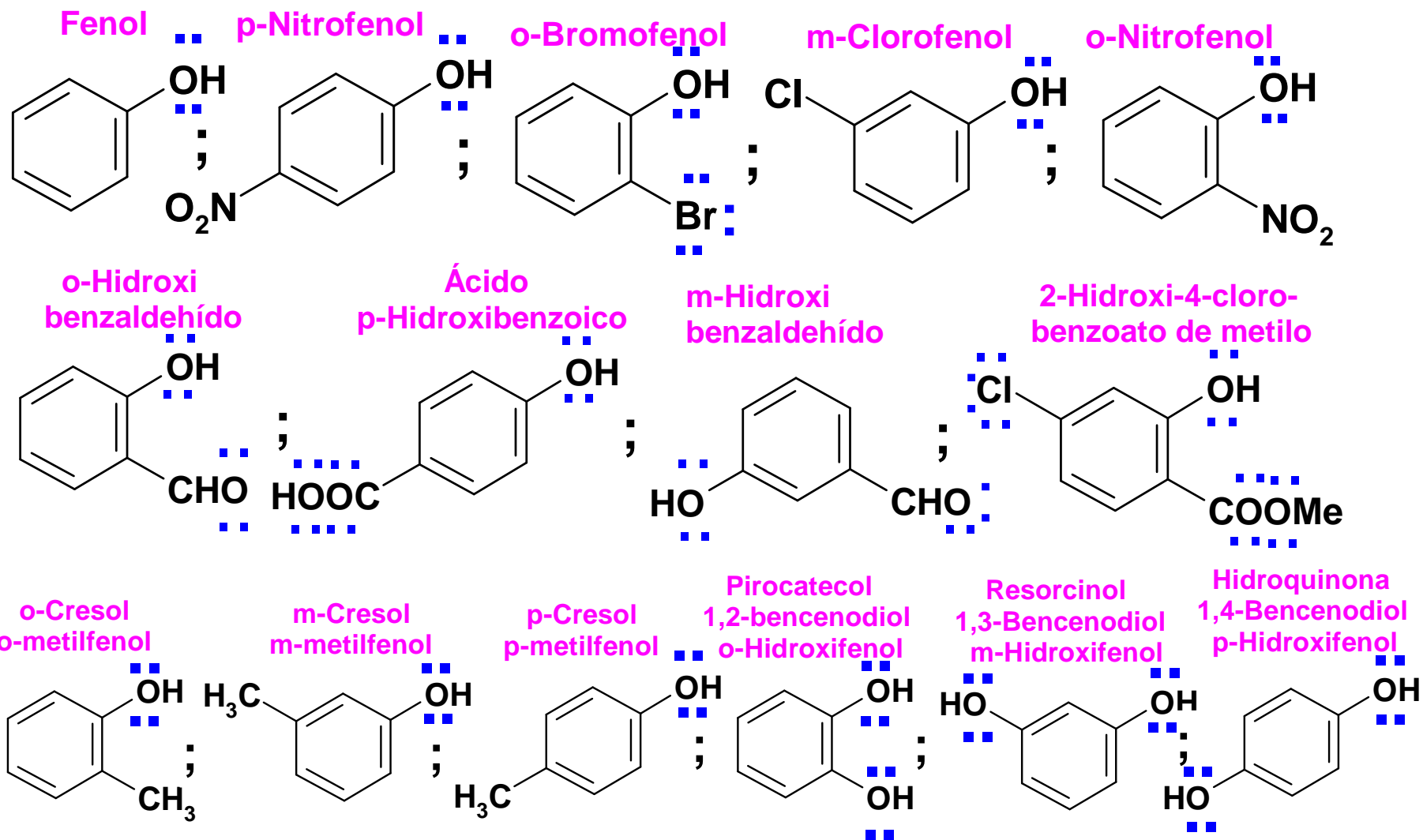


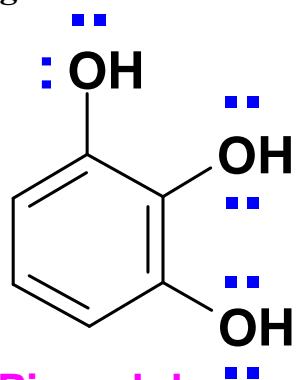
Ejemplos de colorantes azoicos





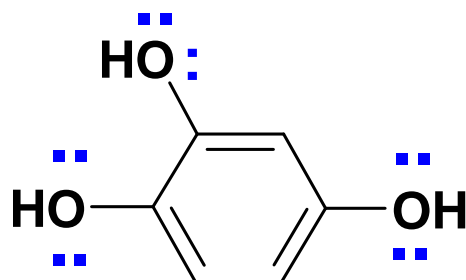
Fenoles: nomenclatura



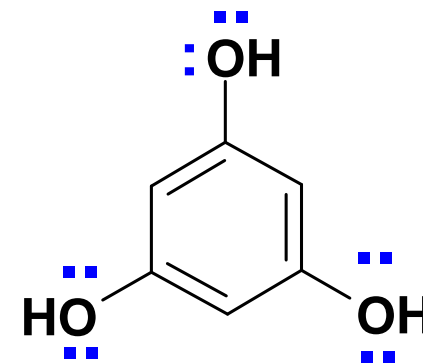


Pyrogallol

1,2,3-Benzenotriol



1,2,4-Benzenotriol

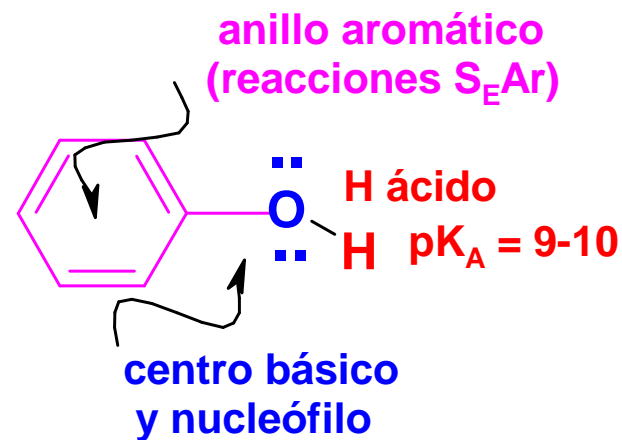
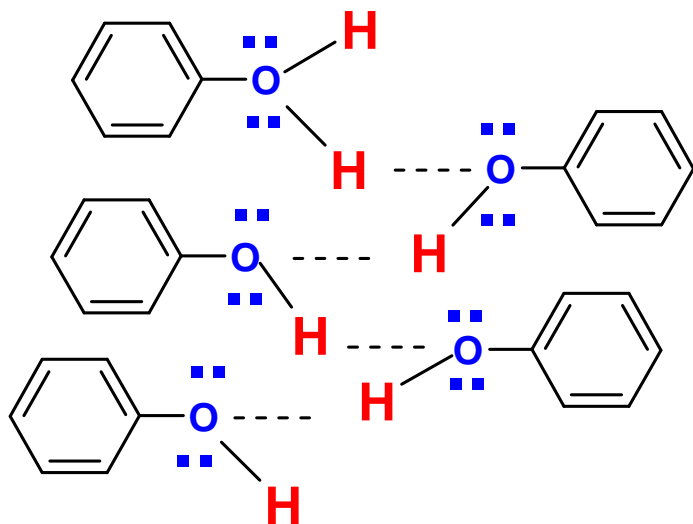


Floroglucinol

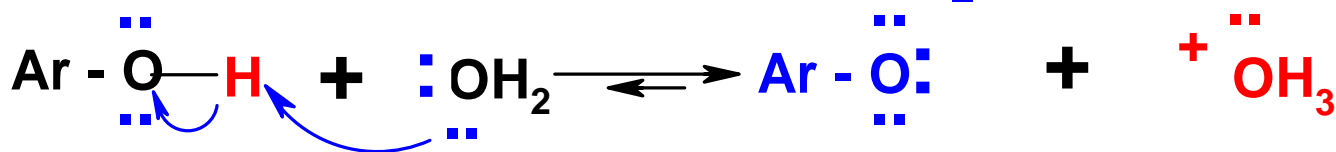
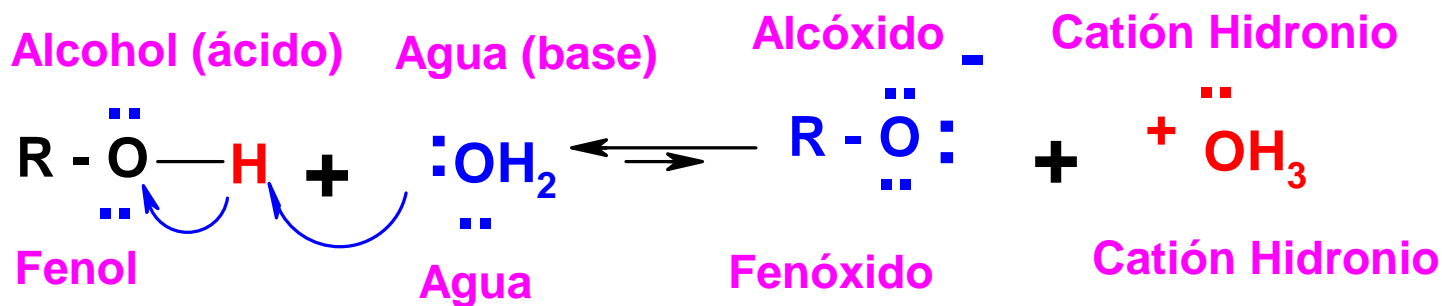
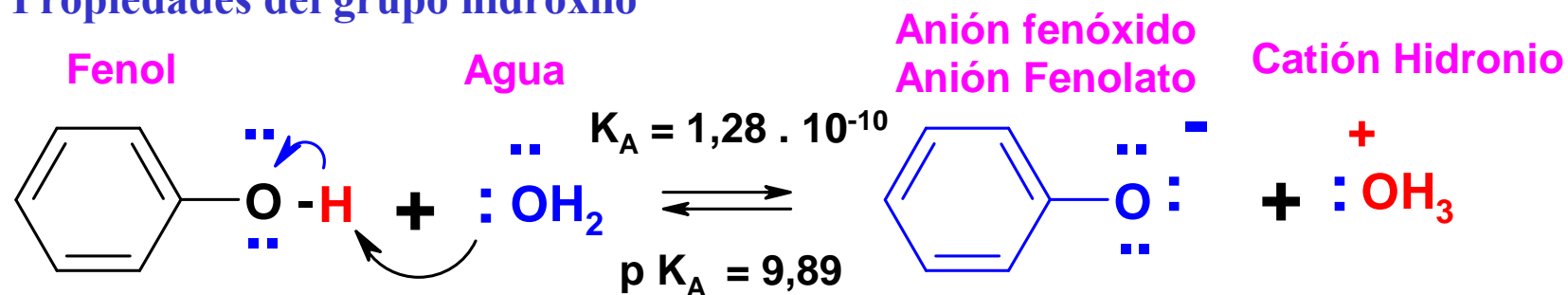
1,3,5-Benzenotriol

Propiedades físicas y químicas de los fenoles

Son sólidos solubles en agua de alto punto de ebullición, debido a que las moléculas de los fenoles se hallan fuertemente asociadas entre si a través de enlaces por puentes de hidrógeno. En cuanto a sus propiedades químicas dan reacciones S_EAr más rápidamente que el benceno, son claramente ácidos ($pK_A = 9-10$) y a través del oxígeno se comportan como bases, lo que nos indica que los fenoles son anfóteros, o sea pueden comportarse como ácidos y como bases:



Propiedades del grupo hidroxilo



Especies conjugadas

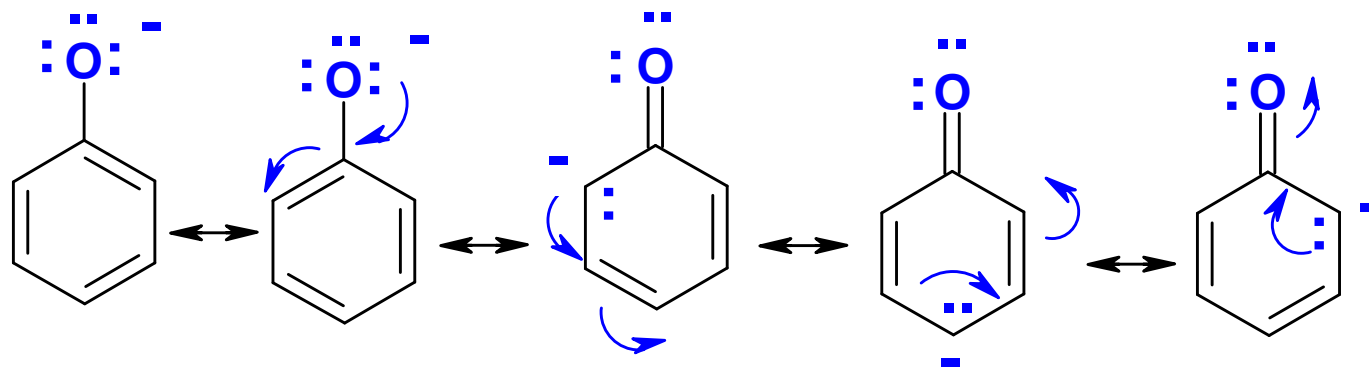

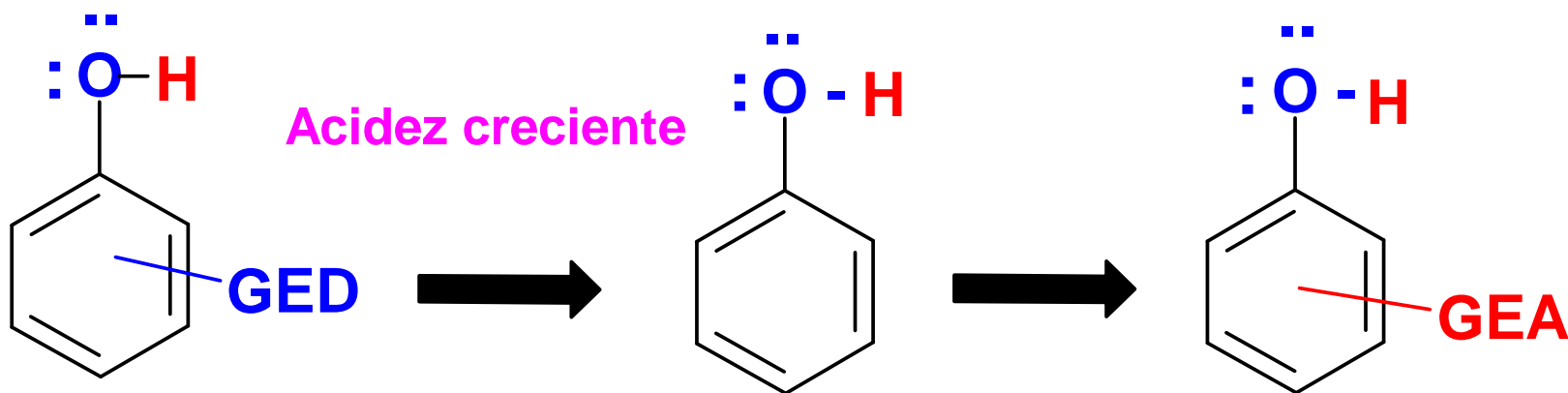
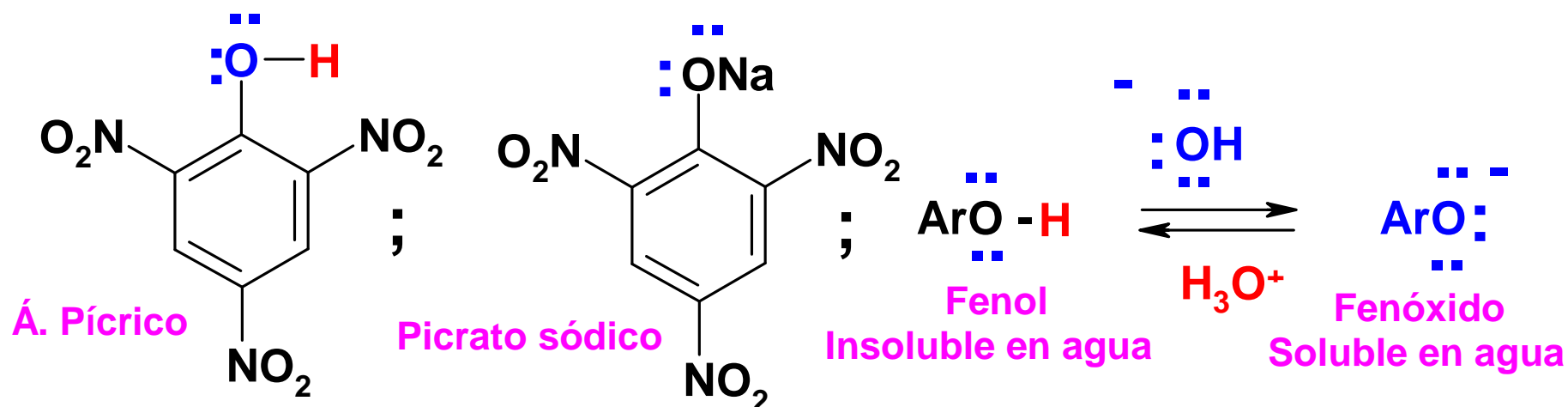


Tabla IV. Acidez de los fenoles

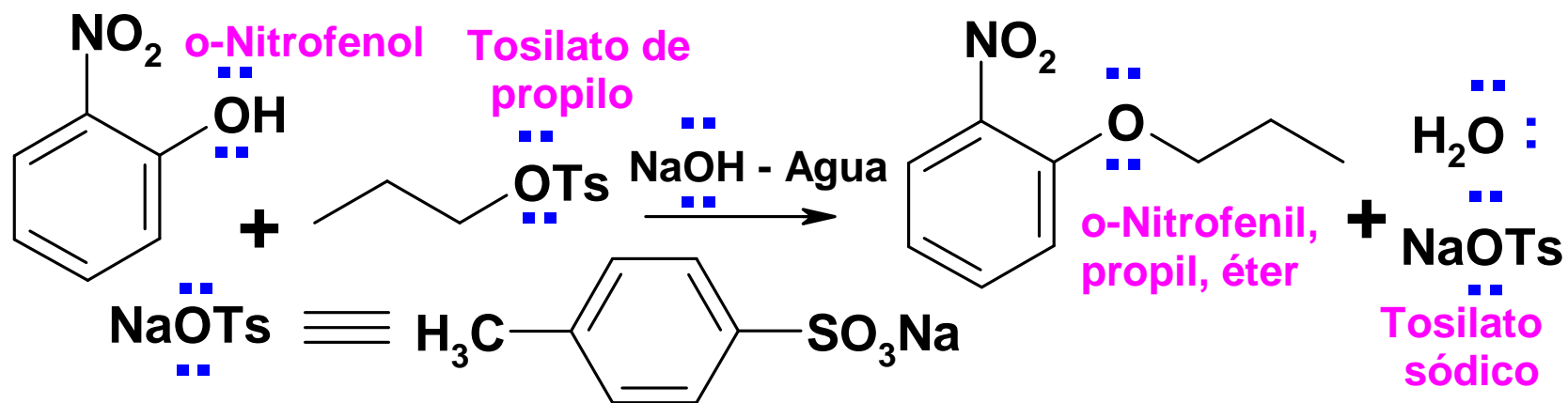
Fenol	P. Fusión	P. Ebullición	pK _A	Acidez
Ácido acético			4,75	<p>Ácido más fuerte</p>  <p>Ácido más débil</p>
2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico)	122		0,60	
p-nitrofenol	115		7,16	
o-nitrofenol	97		7,21	
m-nitrofenol	45	216	8,36	
Yodofenol	94		9,30	
p-bromofenol	66	238	9,45	
p-clorofenol	43	220	9,38	
Fenol	43	180	10,00	
p-metoxifenol	57	243	20,32	
p-cresol	35	202	20,26	
p-aminofenol	186		10,46	
Etanol	186		16,00	



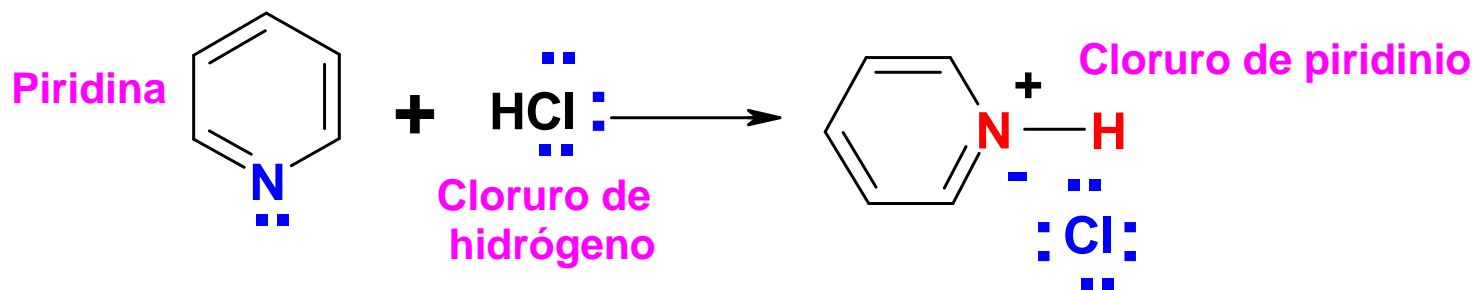
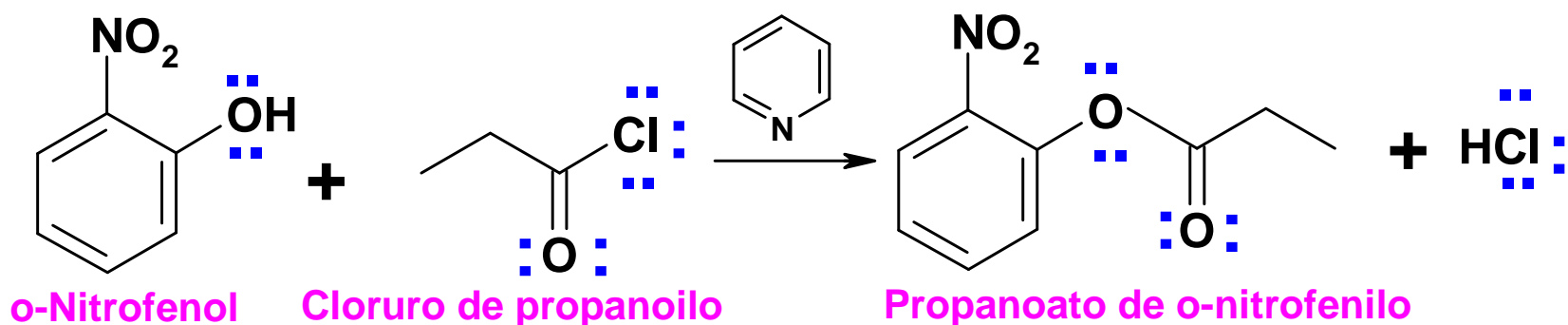
GED = Grupos Electrón Donantes **GEA = Grupos Electrón Atrayentes**

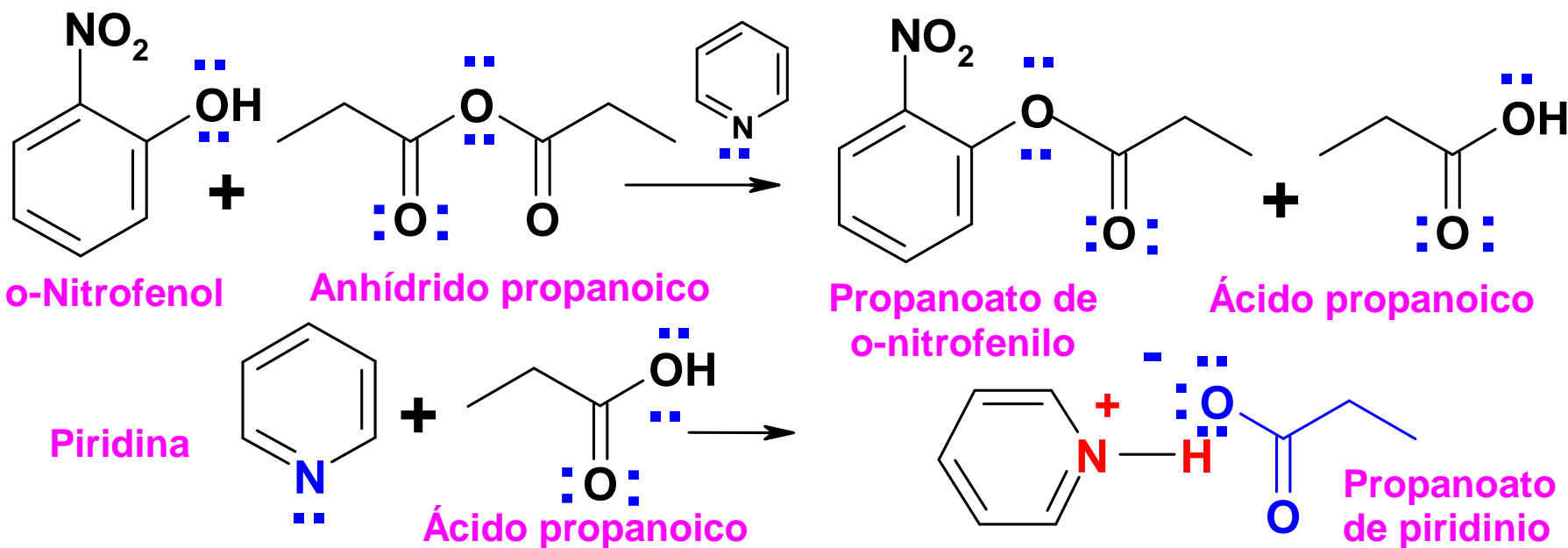


Los fenóxidos son utilizados para la preparación de los alquil, aril, éteres haciéndolos reaccionar frente a un haluro de alquilo (nunca de arilo) preferentemente primario y con peor rendimiento secundarios. Los terciarios dan mayoritariamente productos de eliminación.

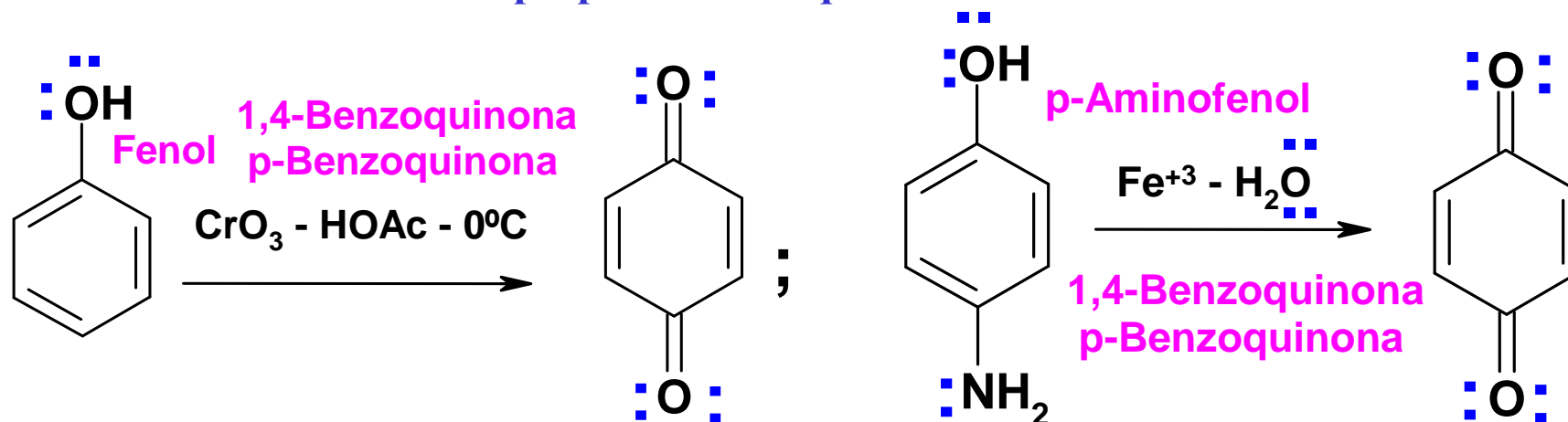


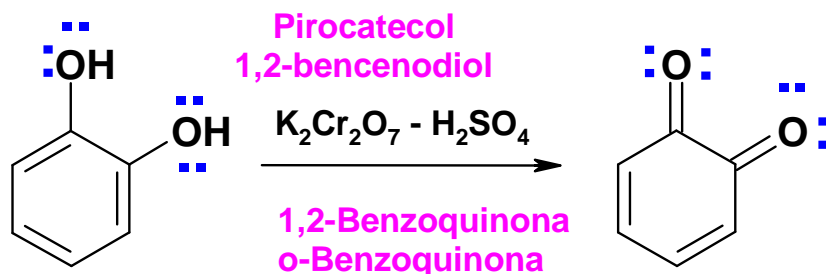
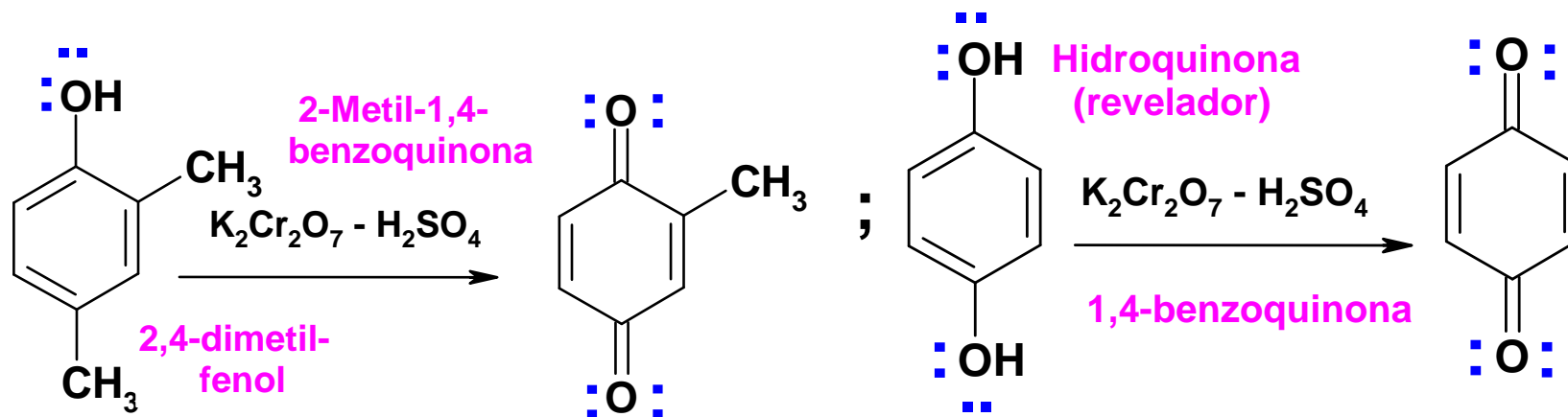
Formación de ésteres por acilación



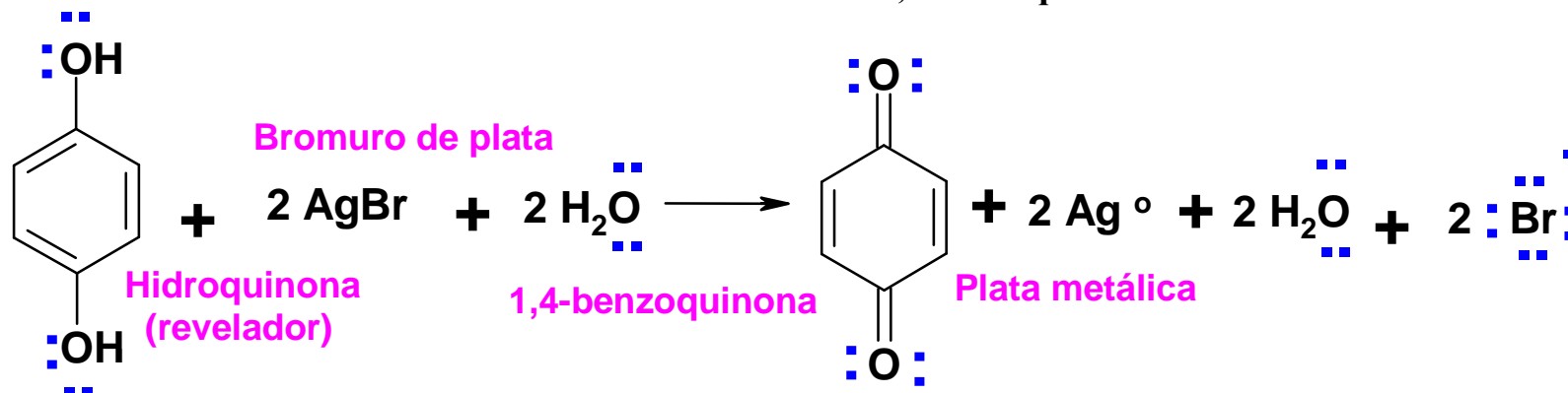


Oxidación de los fenoles: preparación de quinonas



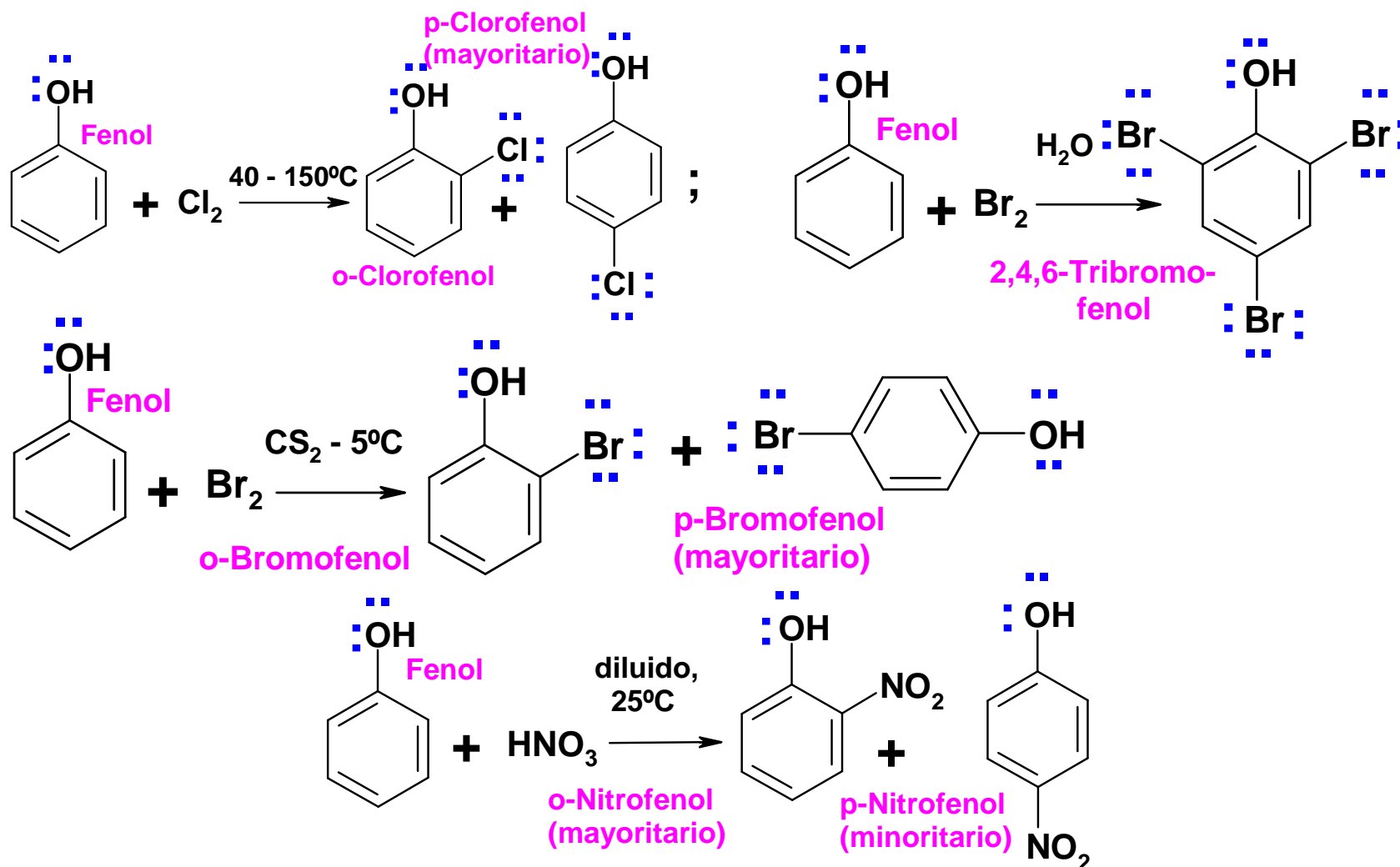


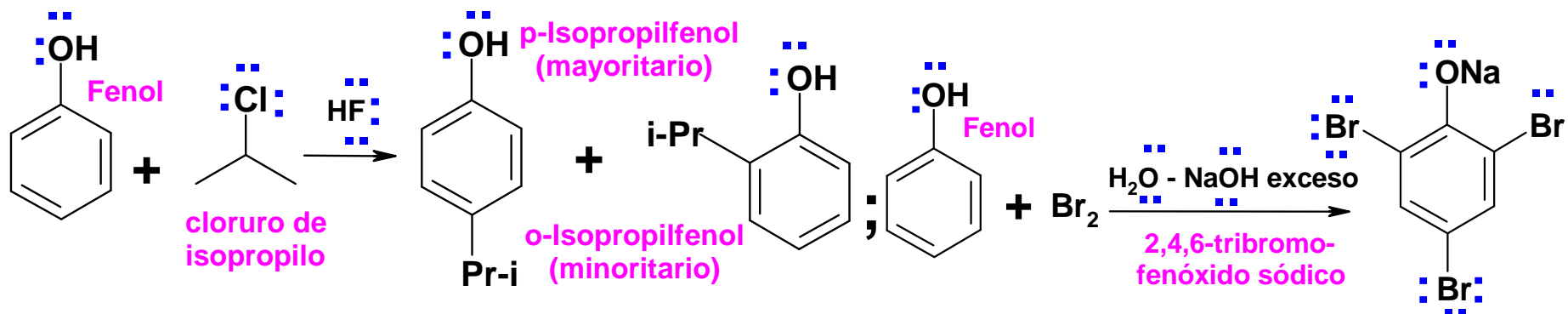
La hidroquinona ha sido usada en el revelado fotográfico, pues actúa como reductor convirtiendo las sales de plata en plata metálica y oxidándose a 1,4-benzoquinona:



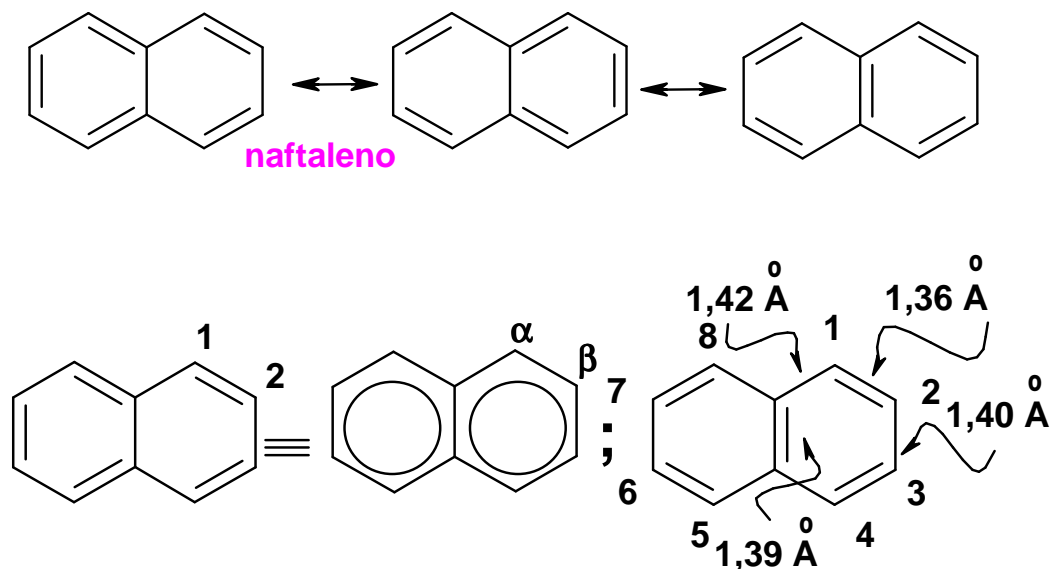
Reacciones de sustitución electrófila

El grupo hidroxilo es un potente activante que orienta en orto y para. Es interesante resaltar que los fenóxidos son más reactivos que los fenoles, mientras que los fenil, alquil, éteres son menos reactivos:





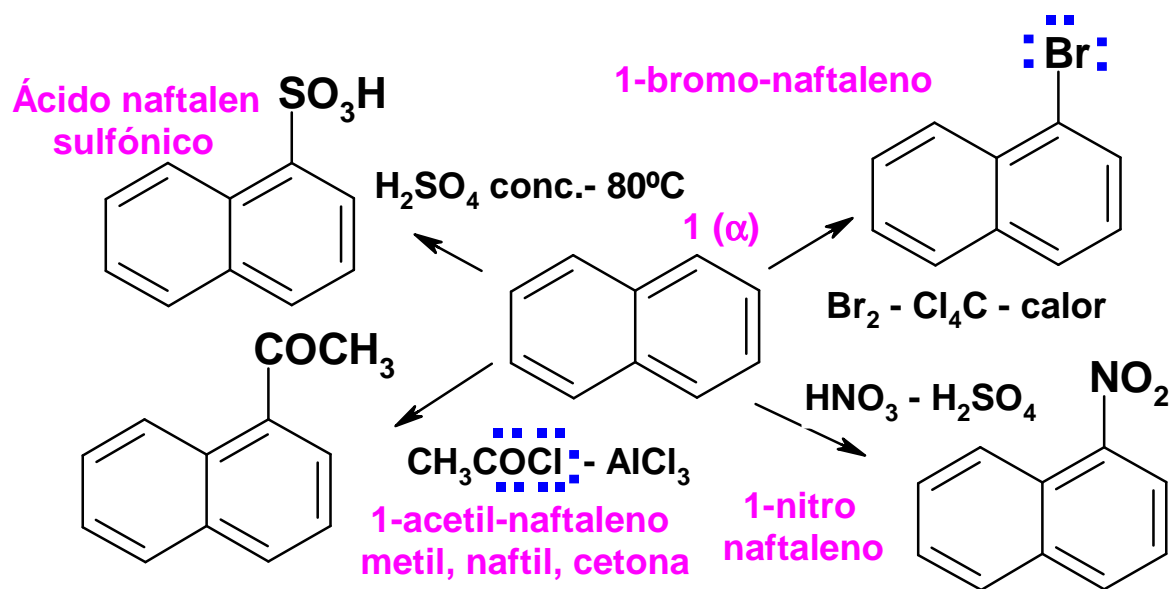
Compuestos aromáticos policíclicos



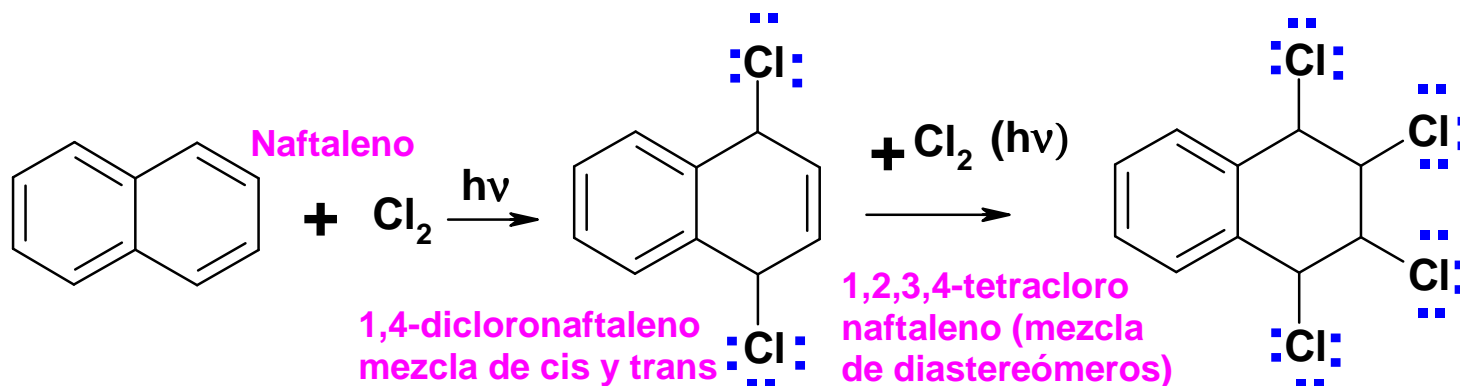
El naftaleno tiene 10 electrones pi y es un compuesto aromático ($n = 4$). La energía de resonancia es de 60 kcal/mol, es decir, menos del doble de la del benceno ($2 \times 36 = 72$ kcal/mol). Al contrario que el benceno, no todos los enlaces C-C del naftaleno tienen la misma longitud y así el enlace C₁-C₂ es más corto que el enlace C₂-C₃. De estos datos se deduce que la distribución de electrones no es igual para todos los enlaces del naftaleno y que hay enlaces con más carácter de doble que otros.

Reactividad química del naftaleno

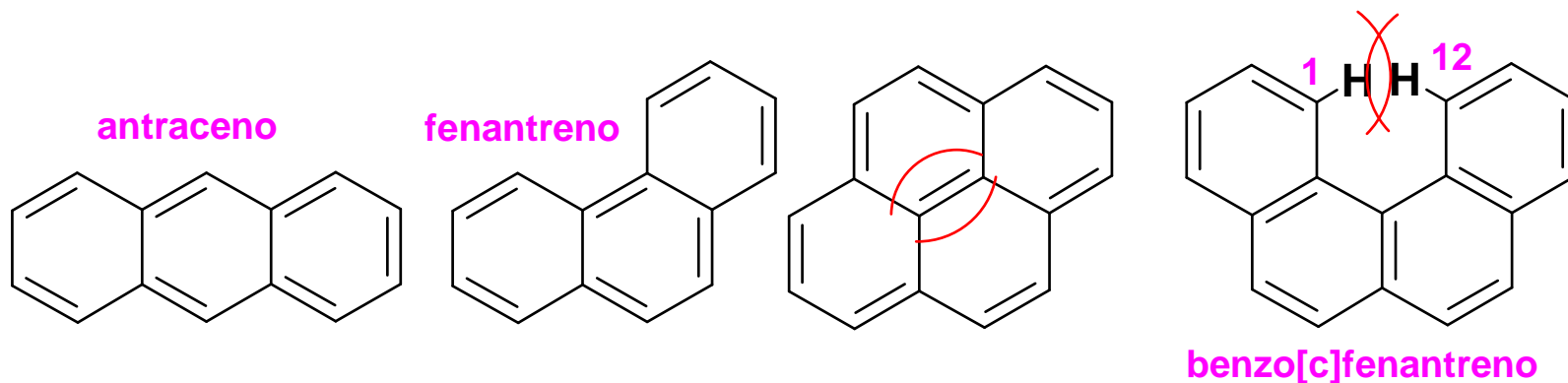
Tiene un comportamiento químico similar al del benceno y por ello da reacciones S_EAr con mayor reactividad que el benceno, siendo atacado predominantemente sobre la posición 1 (α).



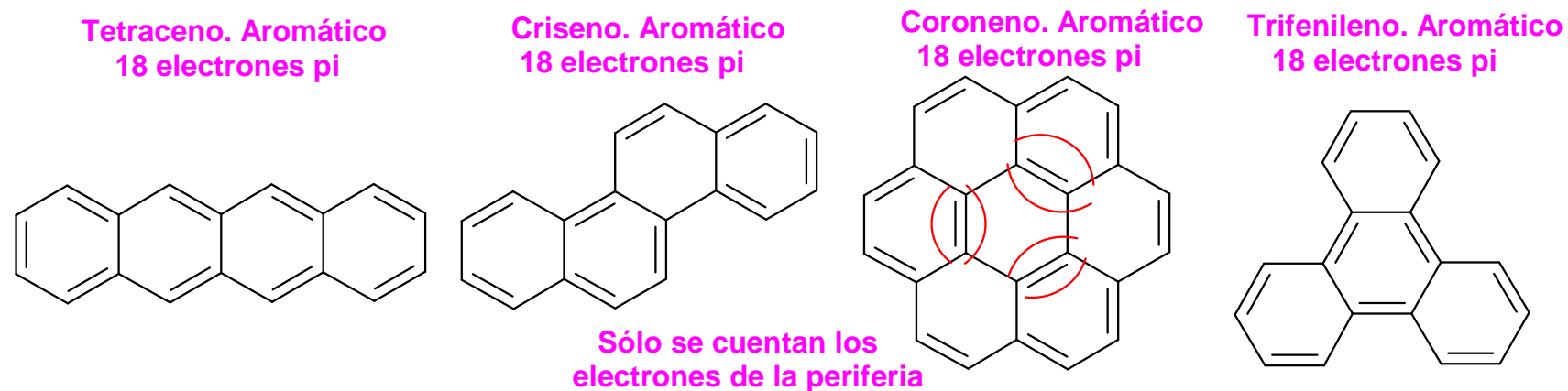
El menor carácter aromático del segundo anillo se refleja también en su química y así, mientras que el benceno no reacciona con el cloro, el naftaleno si lo hace, actuando como un dieno conjugado. Si se emplea 1 mol de cloro se obtiene mayoritariamente el producto (1,4) de adición, mientras que con dos moles se obtiene como una mezcla compleja de diastereómeros el derivado tetrahalogenado :



Otros hidrocarburos aromáticos policíclicos son el antraceno, fenantreno, pireno y benzo[c]-fenantreno, cuyas estructuras ya han sido analizadas en la lección anterior al hablar de la aromaticidad como ejemplos de aromáticos policíclicos de 14 electrones los tres primeros y de 18 electrones el cuarto:

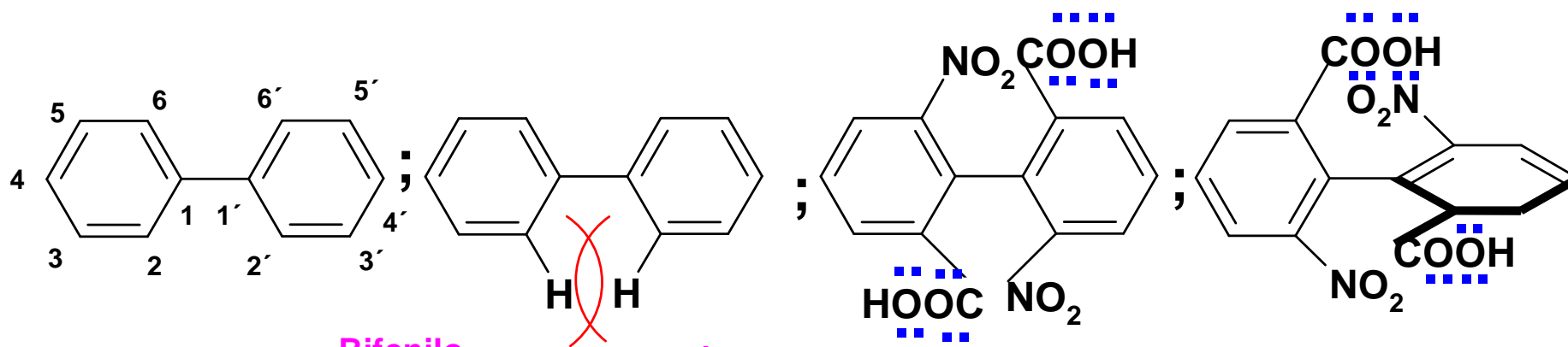


Otros ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos de 18 electrones son el tetraceno, el criseno, el coroneno, el trifenileno, etc.:



Bifenilo

Un sistema formado por la unión de dos benceno a través de un enlace sencillo es el llamado bifenilo, que presenta una interesante peculiaridad consistente en que la molécula no es coplanar para evitar la interacción estérica entre los dos hidrógenos. Cuando existen sustituyentes voluminosos en las posiciones 2, 2' y 6,6' la molécula llega a ser quiral, existiendo como dos enantiómeros que pueden interconvertirse por simple rotación de enlaces y este tipo de estereoisomería se suele designar como atropoisomería:



Bifenilo

Ácido 6,6'-dinitro-fenilo-2,2'-dicarboxílico. Una molécula quiral que puede resolverse en dos formas enantiómeras

Heliceno

En la estructura del benzo[c]-fenantreno se observa una clara interacción estérica entre los hidrógenos de las posiciones 1 y 12; para evitar esta interacción la molécula pierde la coplanaridad y los anillos bencénicos se disponen formando una espiral o hélice, que se aprecia mejor al aumentar el número de anillos, siendo el **hexaheliceno** (seis anillos aromáticos) el primero de la serie. La molécula se puede representar por tres planos, incorporando cada uno de ellos una unidad de naftaleno (dos bencenos), siendo el ángulo entre los dos planos que contienen los bencenos terminales de $58,5^\circ$. La familia se denomina **helicenos** y abarca toda una gama de compuestos superiores al hexaheliceno, debiendo tenerse en cuenta que la hélice puede ser derecha o izquierda (α o β) dando lugar a formas enantiómeras del tipo **atropoisómeros**. Presentan unos valores del poder rotatorio muy elevados, superiores a los valores presentados por los enantiómeros que contienen un carbono quiral, y así, por ejemplo, el hexaheliceno tiene una rotación específica $[\alpha]_D = 3640^\circ$.

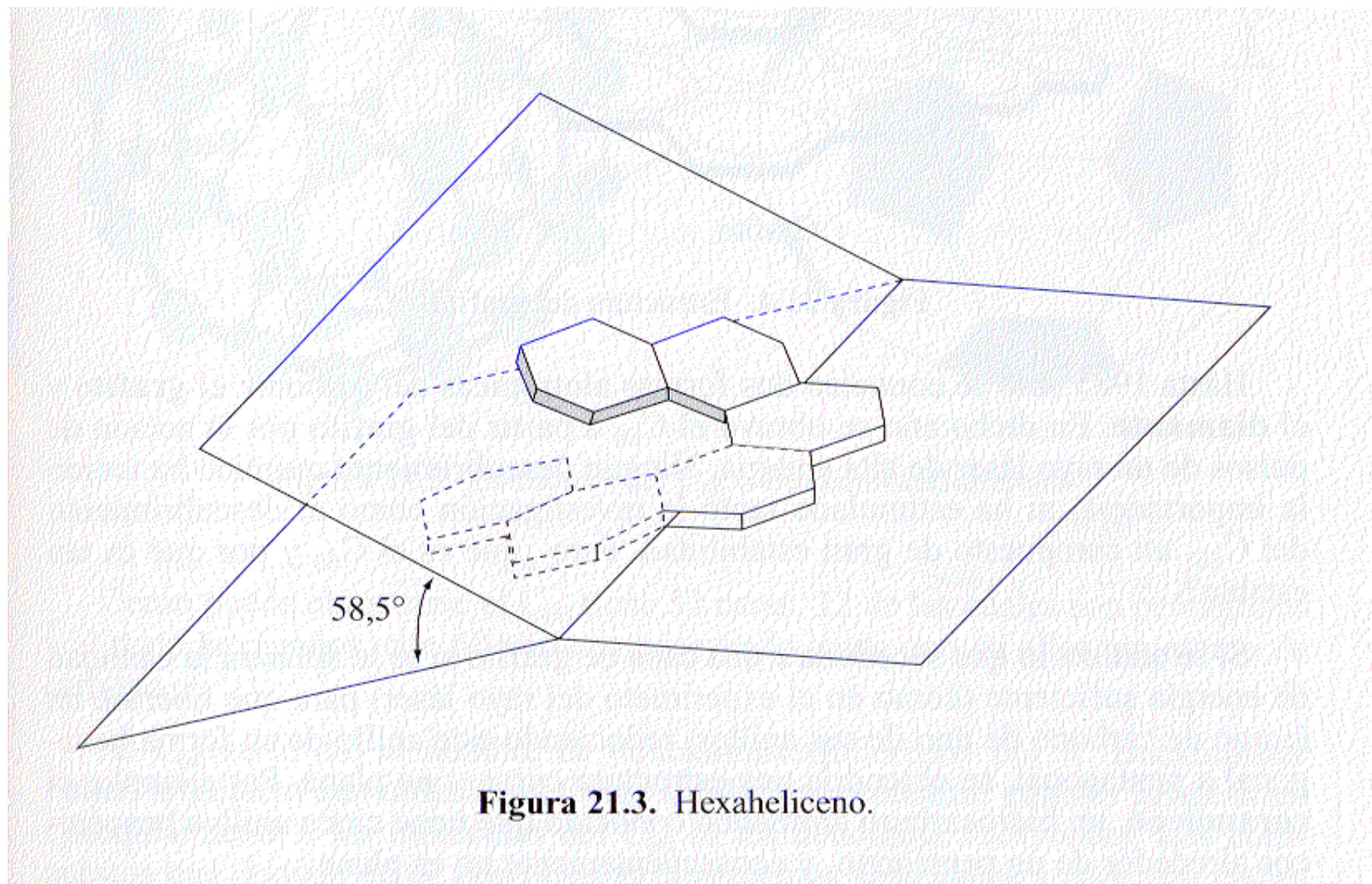


Figura 21.3. Hexaheliceno.

Grafitos y Fullerenos

El grafito está formado por capas de anillos hexagonales y planos cuya longitud de enlace carbono-carbono (1,42 Angstrom) es similar a la que se presenta el anillo de benceno (1,39 Angstrom). Las capas presentan un número infinito de anillos aromáticos fusionados. No hay enlaces covalentes entre los átomos de carbono de las diferentes capas y se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. Se cree que las propiedades lubricantes del grafito son debidas al desplazamiento de las capas entre sí:

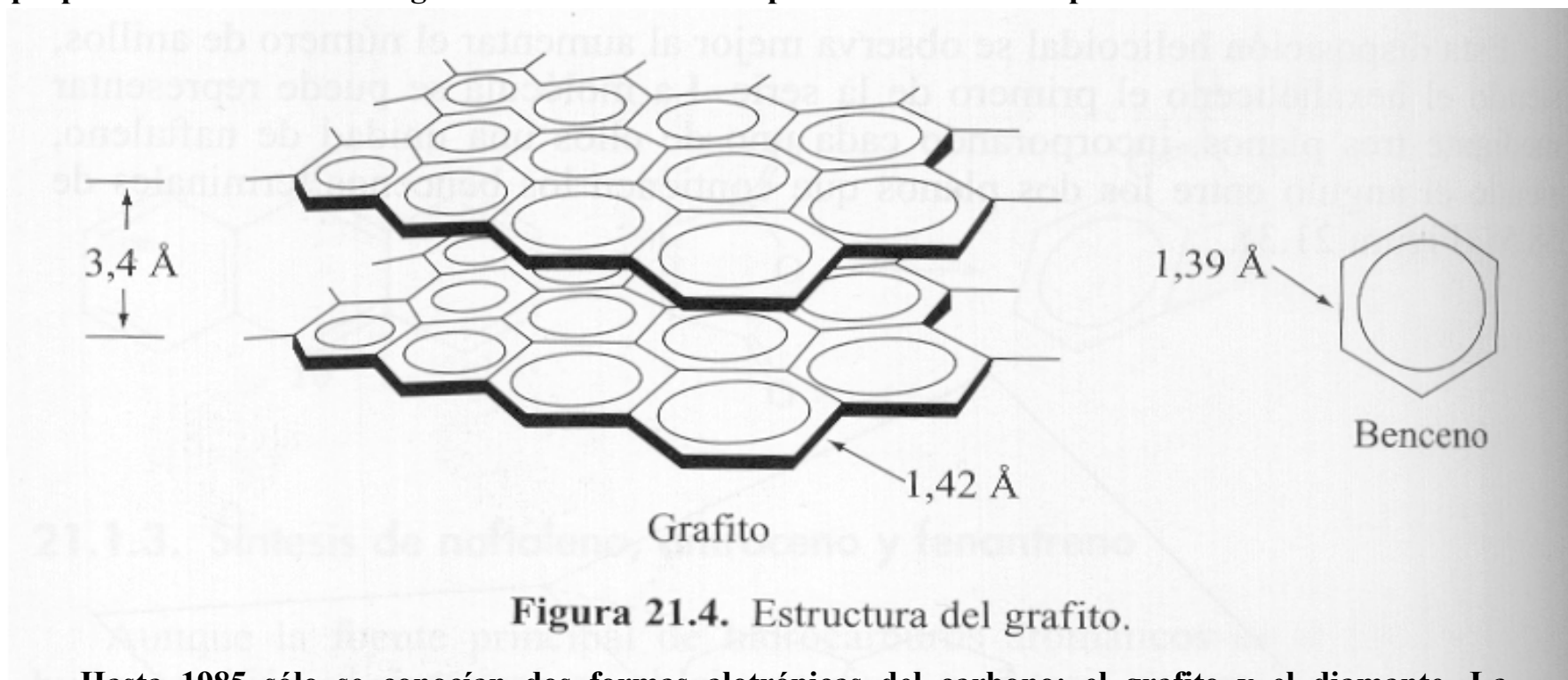
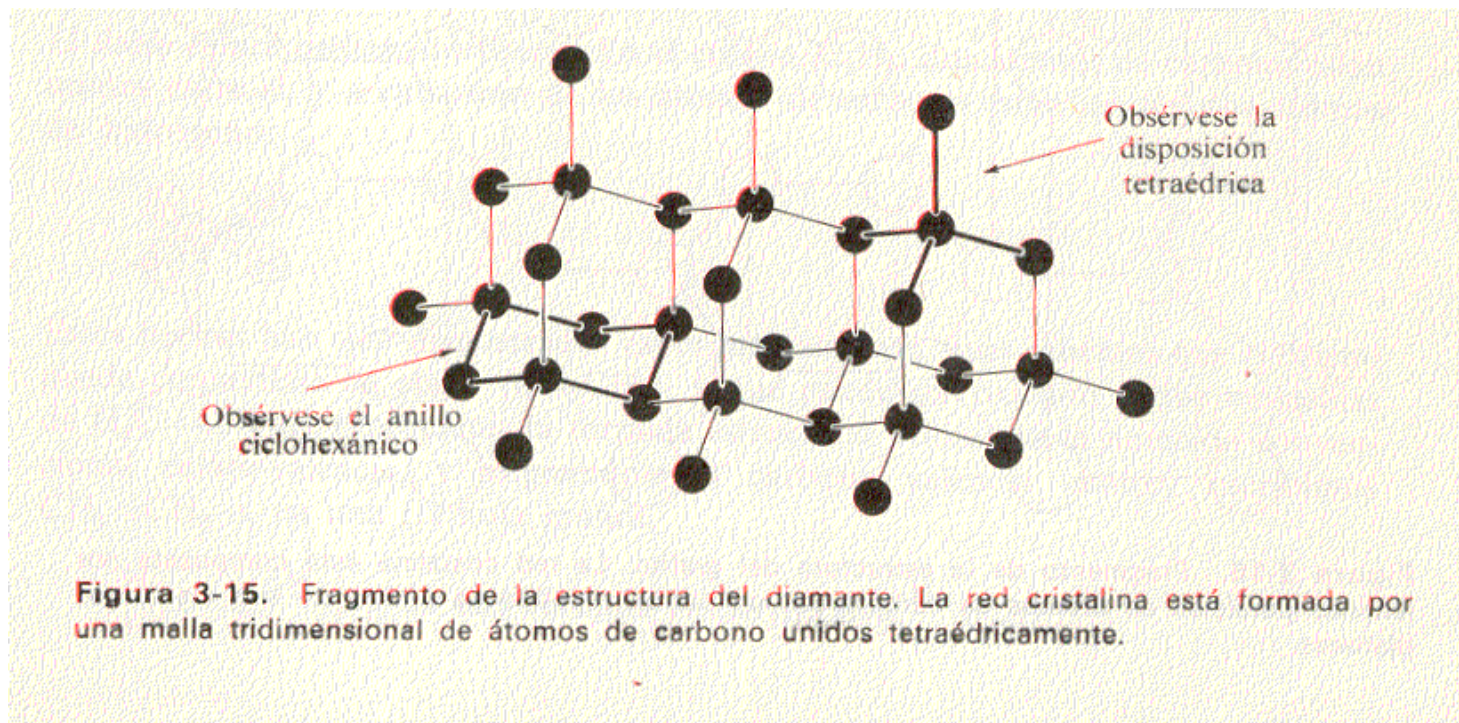


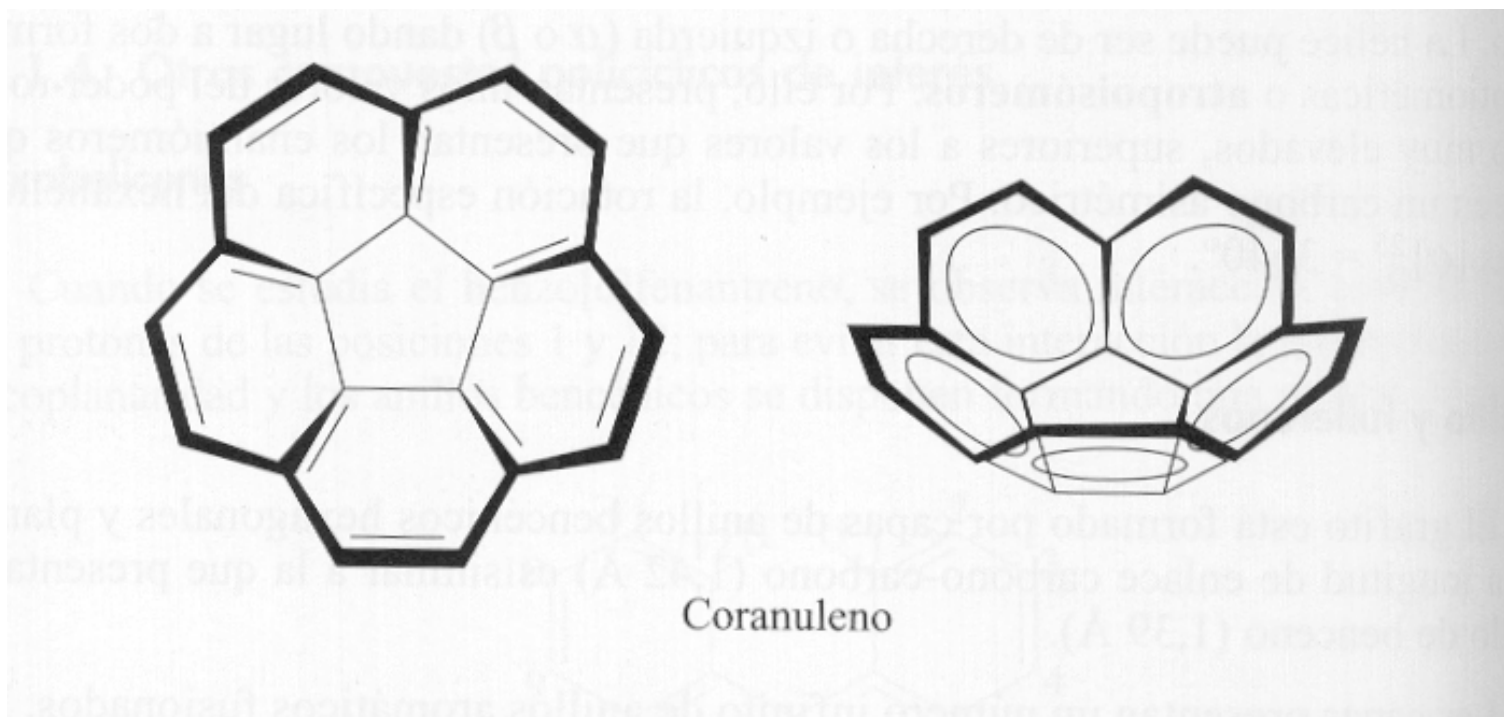
Figura 21.4. Estructura del grafito.

Hasta 1985 sólo se conocían dos formas alotrópicas del carbono: el grafito y el diamante. La estructura del grafito ya está comentada anteriormente y la del diamante no es aromática, sino que está constituido por un patrón repetitivo de átomos de carbono sp^3 cada uno de los cuales se halla unido a otros cuatro átomos de C formando anillos ciclohexánicos.

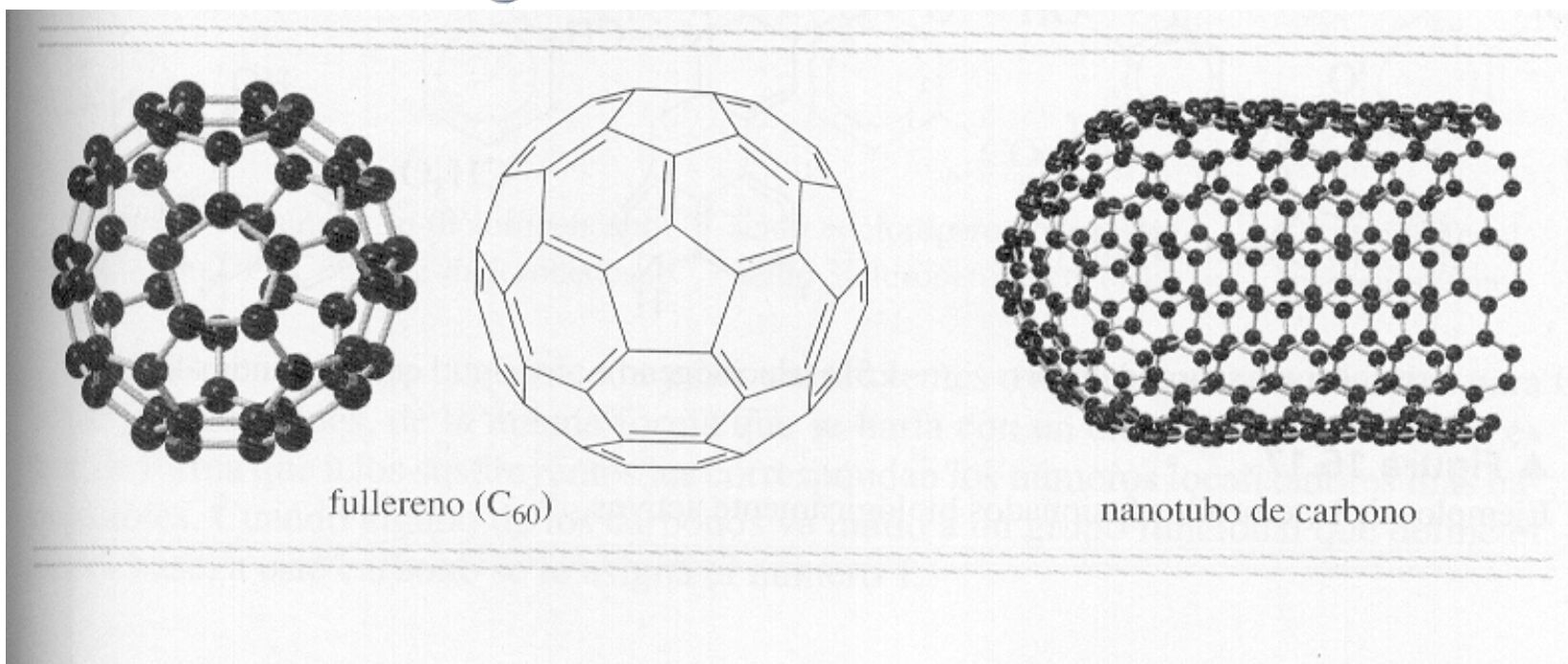
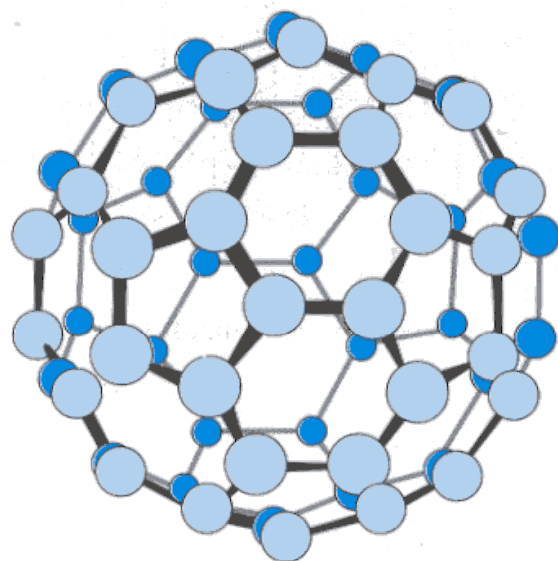
Se genera así una matriz dura y compacta que forma una red rígida y que es la responsable de su dureza y de su inercia química. Como todos los átomos están unidos a otros cuatro átomos de carbono, la única manera de que el diamante dé reacción con un reactivo (por ejemplo combustión con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua) es por la ruptura inicial de un enlace carbono-carbono, lo cual sólo ocurre a elevada temperatura. Por esta razón, es posible quemar un diamante, pero la combustión no se inicia fácilmente:



En 1985 se obtuvo un compuesto de fórmula C_{60} a partir de grafito por la acción de pulsos de un rayo láser de alta energía. Si por la acción del láser el grafito expulsa un átomo de carbono de uno de sus anillos, reduciendo este anillo de su forma hexagonal a pentagonal, se obtiene una estructura curva y no plana. El **coranuleno**, es un hidrocarburo aromático conocido que tiene cinco anillos bencénicos alrededor de un pentágono y por ello no es plano:



Si se van añadiendo anillos bencénicos se llega a una estructura en forma de esfera. La estructura inicialmente propuesta para el C_{60} (comprobada posteriormente) es igual que la de un balón de fútbol. Como puede observarse, el C_{60} tiene 32 caras, 12 de las cuales son pentágonos y el resto (20) hexágonos, con sesenta vértices, en cada uno de los cuales existe un átomo de carbono. Al compuesto C_{60} se le dio el nombre de **buckminsterfullereno**, en honor de R. Buckminster Fuller, un arquitecto norteamericano que utilizó una forma similar para construir cúpulas geodésicas. De manera coloquial e informal a las moléculas de C_{60} se las llama **buckybolas**. Hay compuestos derivados de esta moléculas, con otros agrupamientos similares que encierran un espacio como las C_{70} que tienen forma de balón de rugby y se ha acuñado para ellos el término de **fullerenos**.

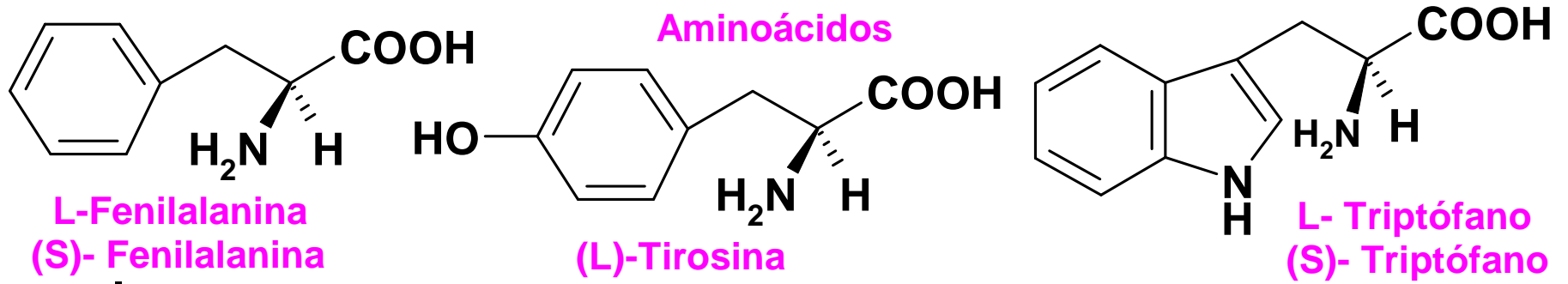


fullereno (C₆₀)

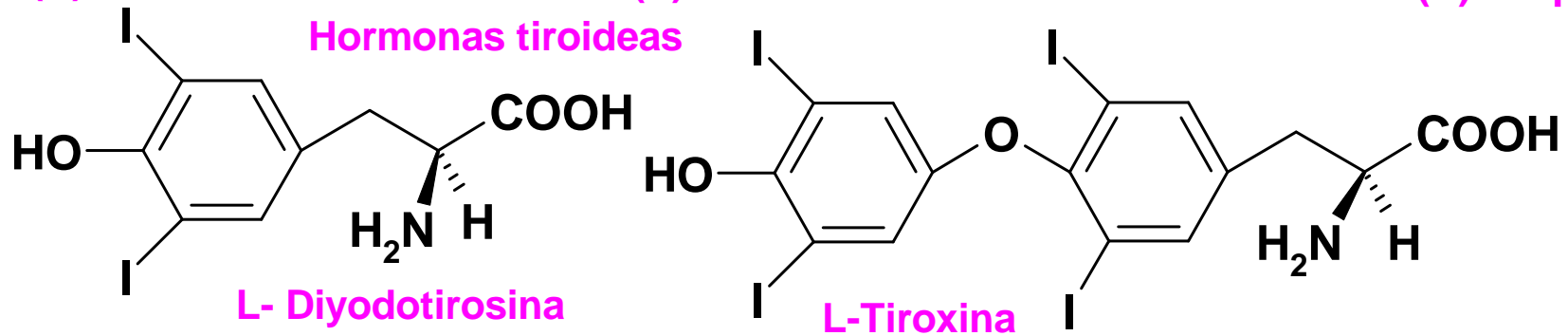
nanotubo de carbono

Compuestos biológicamente importantes con anillos aromáticos

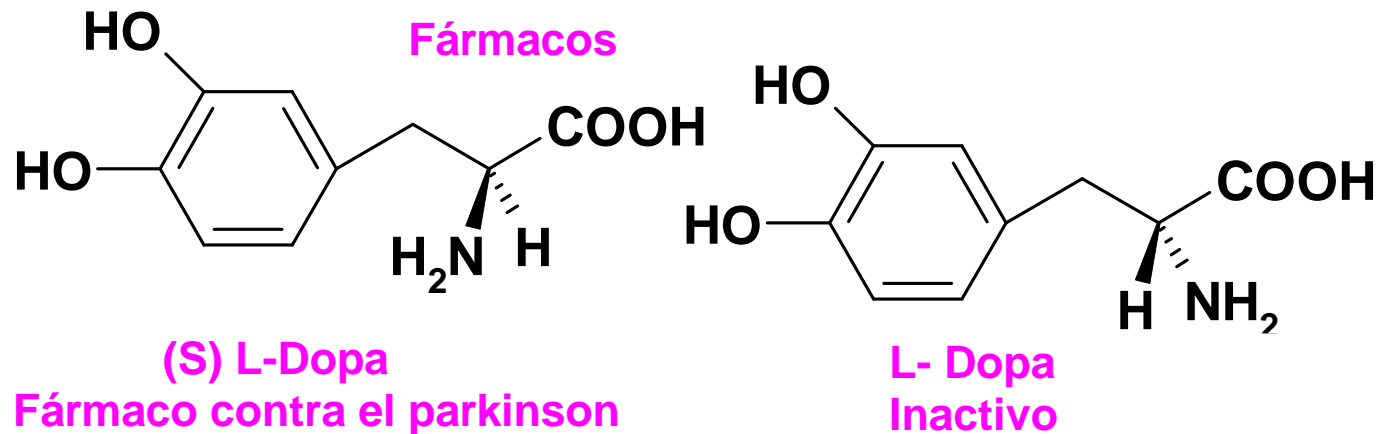
Aminoácidos



Hormonas tiroideas

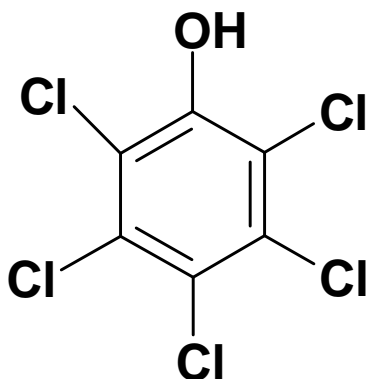


Fármacos

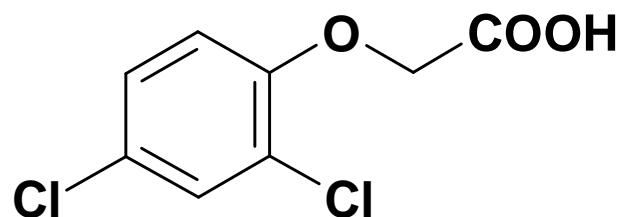


Antioxidantes, conservantes y antisépticos

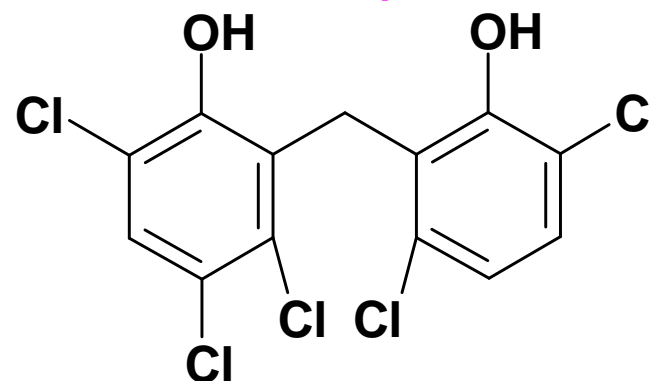
Pentaclorofenol
conservador de madera



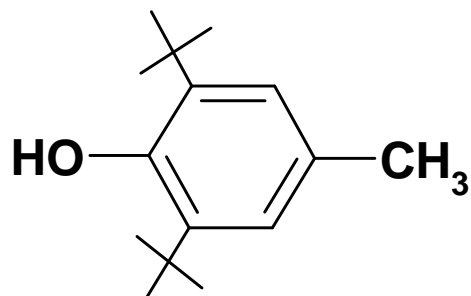
Ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético
2,4-D (herbicida)



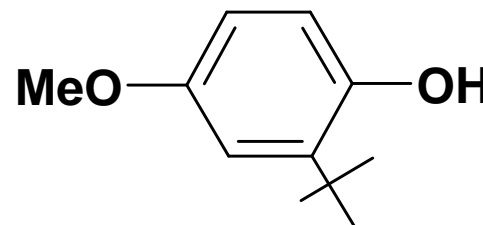
Hexaclorofeno
antiséptico

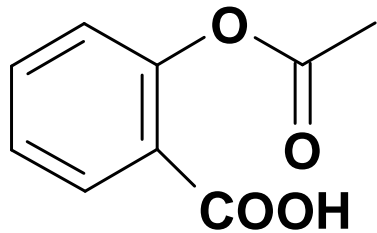
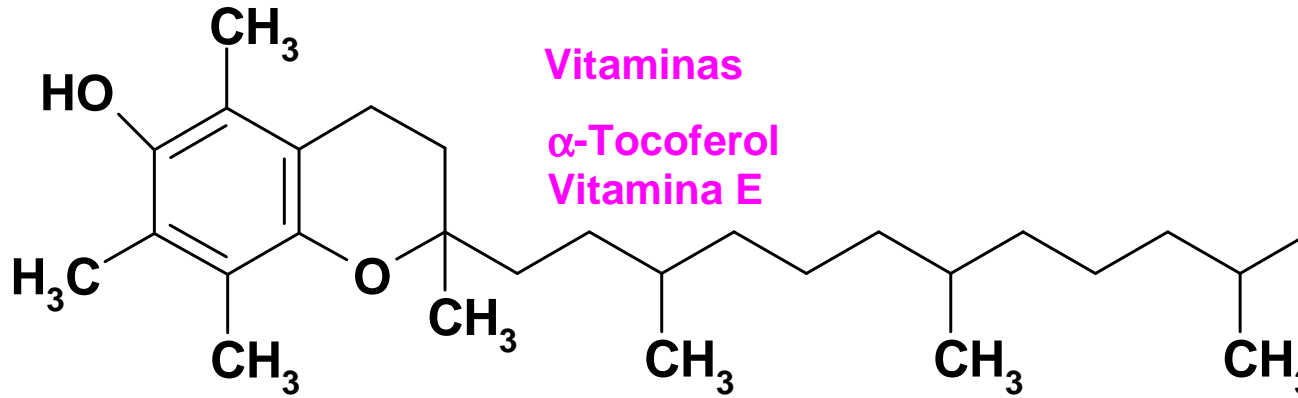


2,6-diterc-butil-4-metil-fenol (BTH)
antioxidante; conservador de alimentos

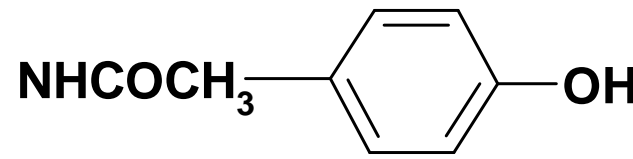
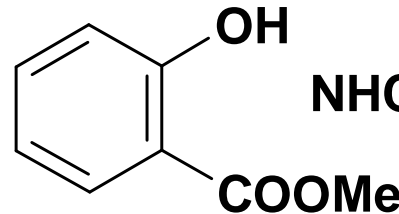


2-terc-butil-4-metoxi-fenol
antioxidante; conservador de alimentos

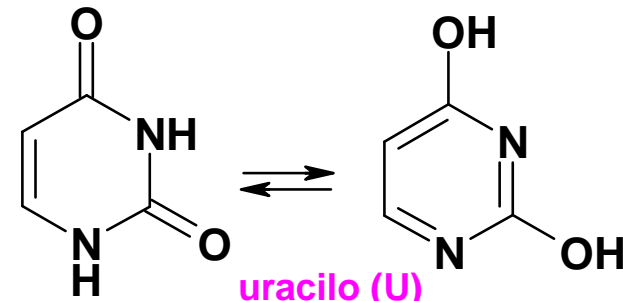
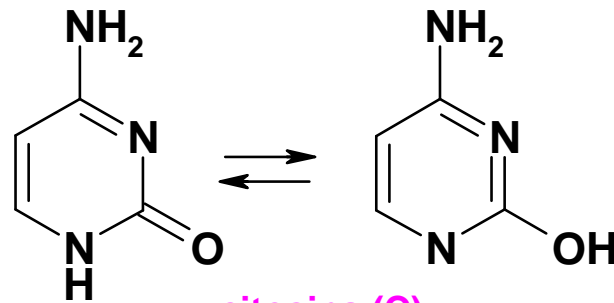
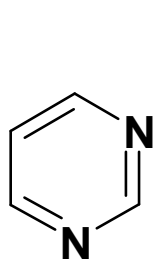




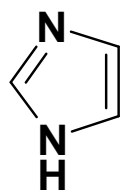
Analgésicos



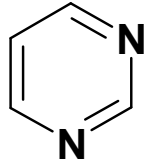
Bases pirimidínicas



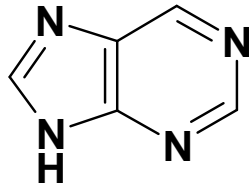
Bases púricas



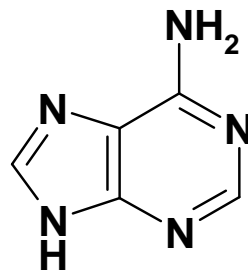
imidazol



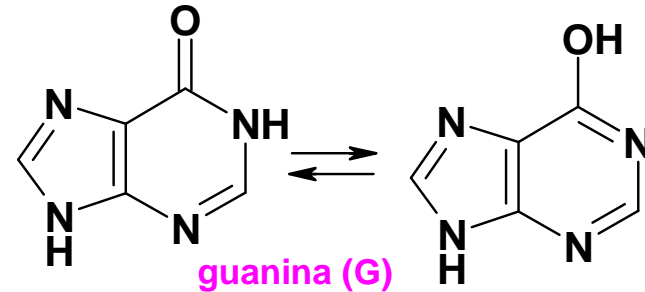
pirimidina



purina

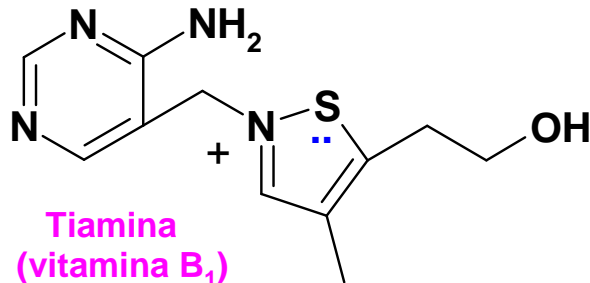


adenina (A)

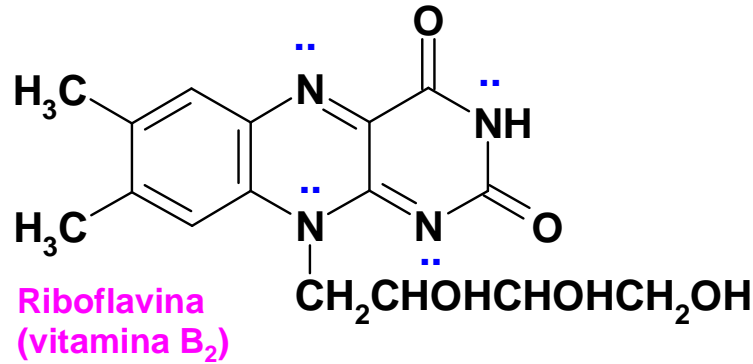


guanina (G)

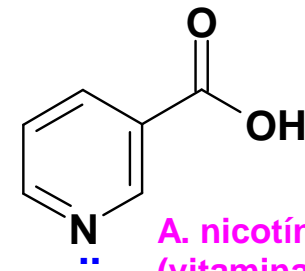
VITAMINAS



Tiamina
(vitamina B₁)

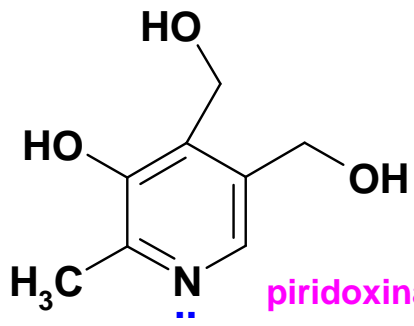


Riboflavina
(vitamina B₂)

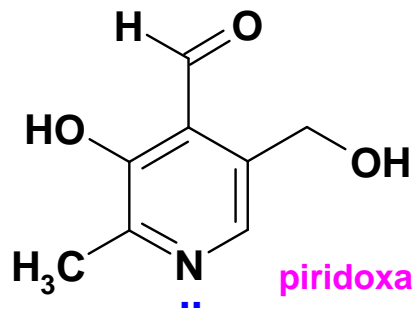


A. nicotínico
(vitamina B₃)

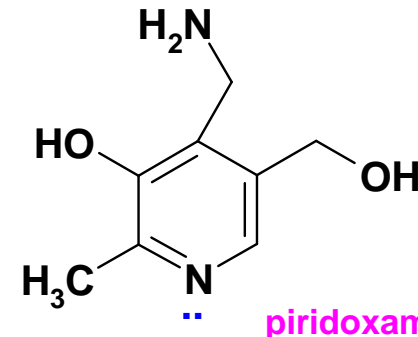
Complejo vitamínica B₆



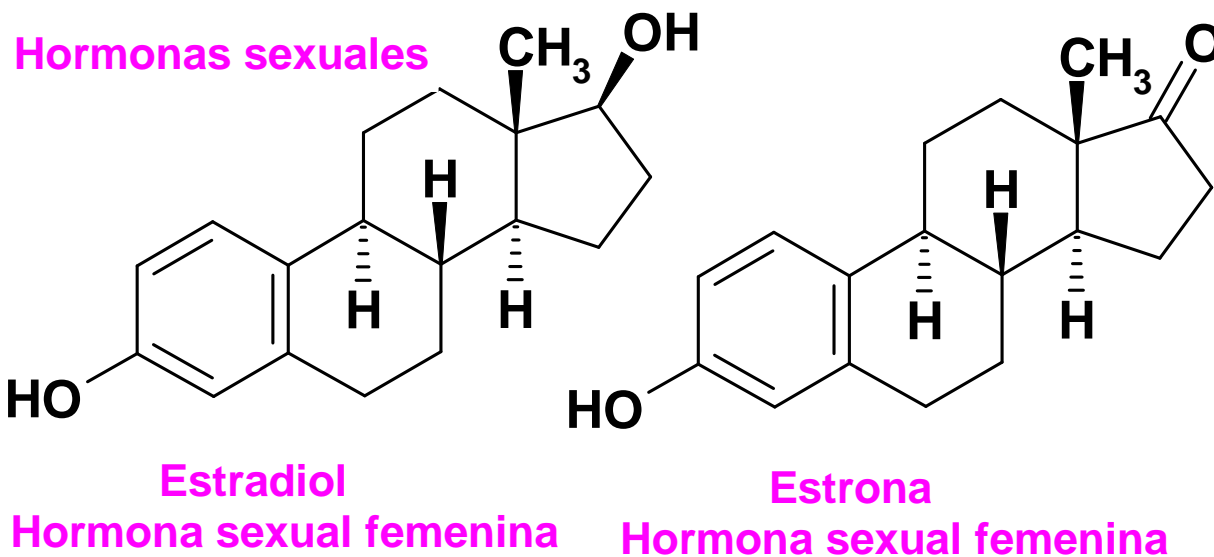
piridoxina



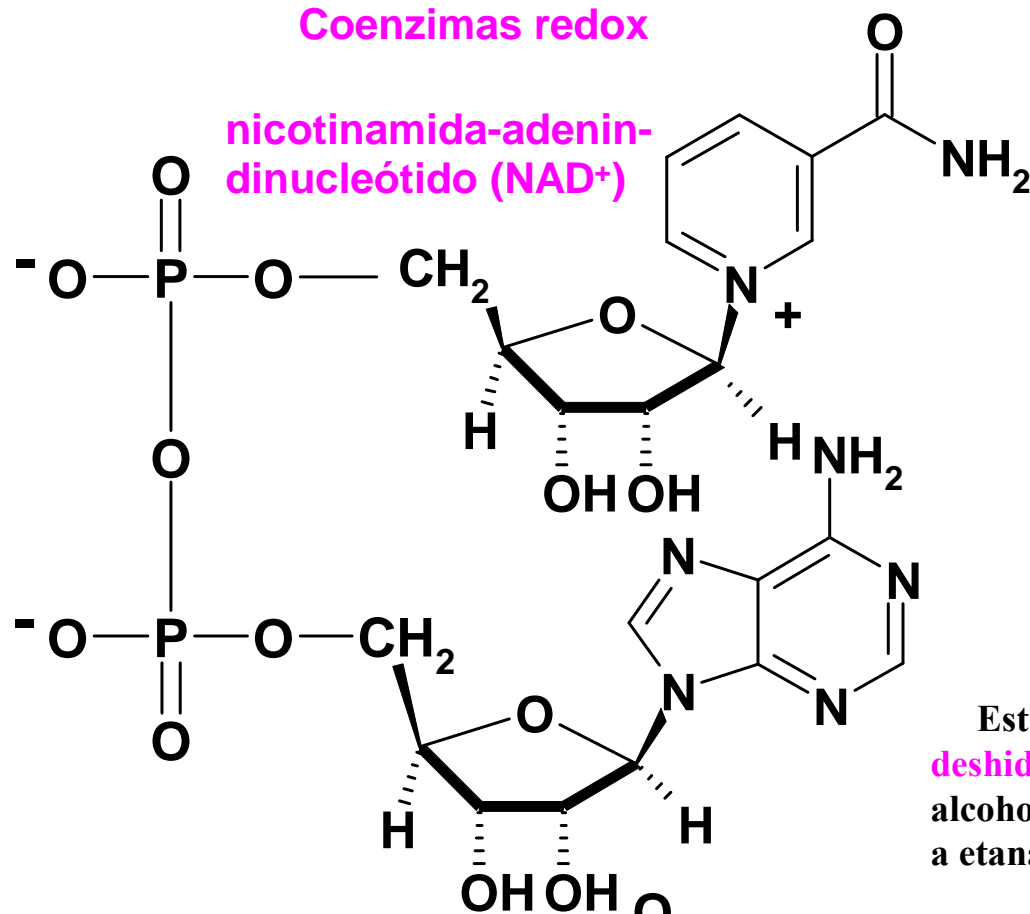
piridoxal



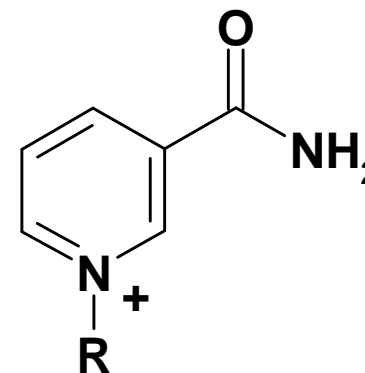
piridoxamina



Coenzimas redox



La actuación del NAD⁺ tiene lugar sobre el anillo piridínico por lo que en casi todos los casos la molécula se representa abreviadamente:



Esta enzima se halla asociada a numerosas **deshidrogenasas** y una de las más conocidas es la alcohol deshidrogenasa encargada de oxidar el etanol a etanal en el hígado

