



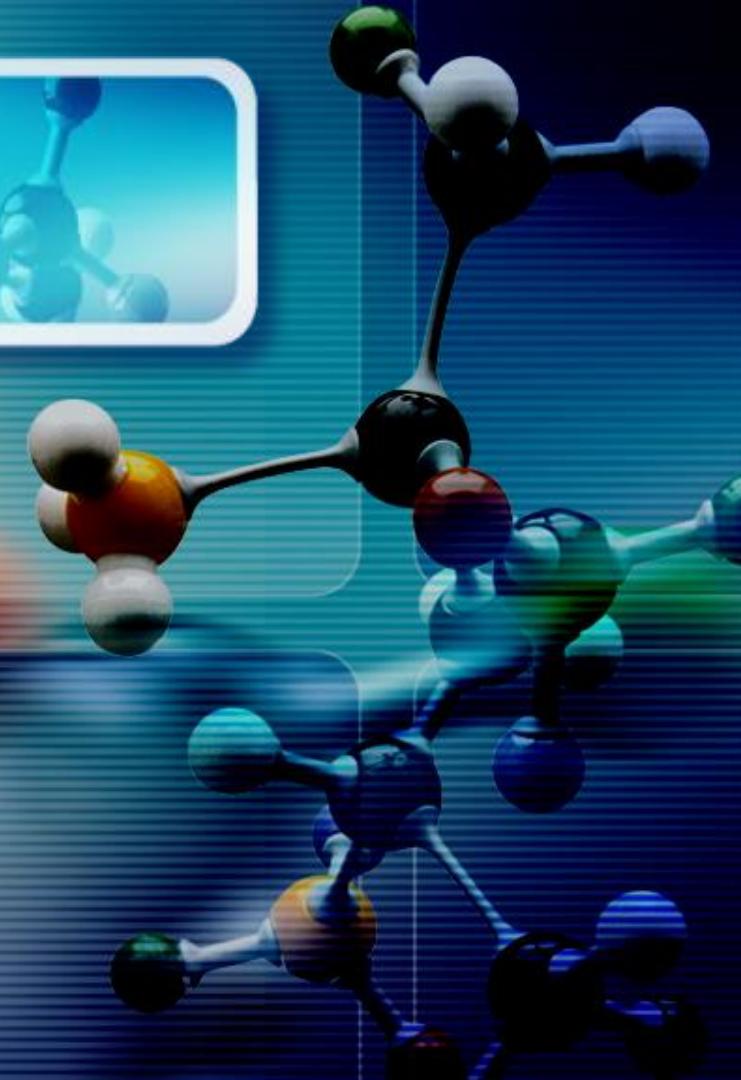
UNIVERSIDAD DE NARIÑO

PROGRAMA DE QUÍMICA

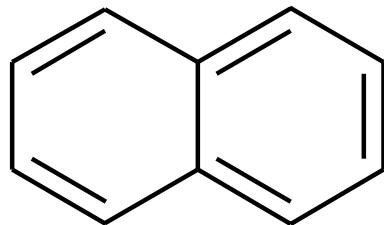
ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III

AROMÁTICOS POLINUCLEARES

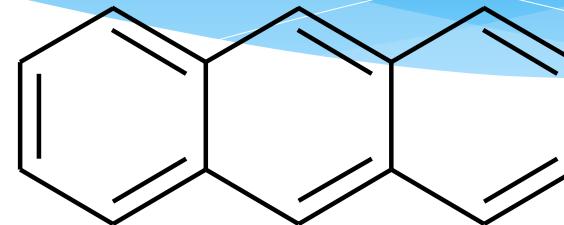
Profesor:
Henry Insuasty, Ph.D.



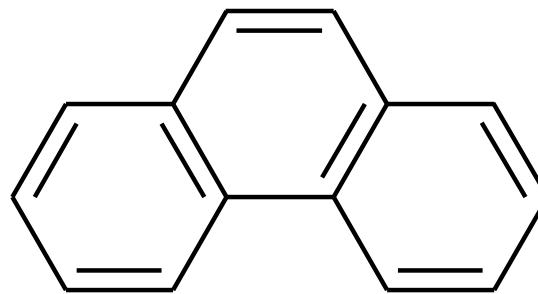
AROMÁTICOS POLINUCLEARES



Naphthalene



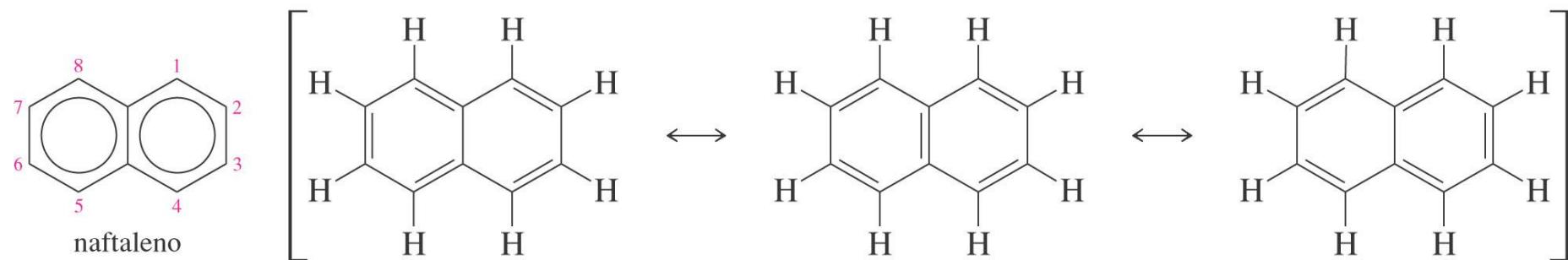
Anthracene



Phenanthrene

Naftaleno

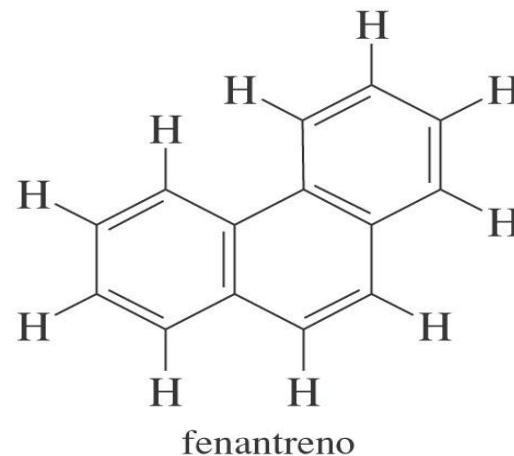
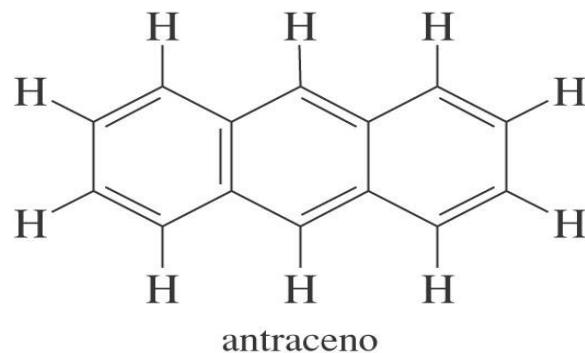
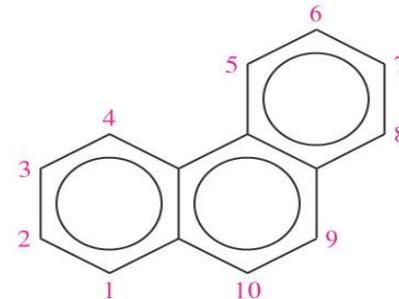
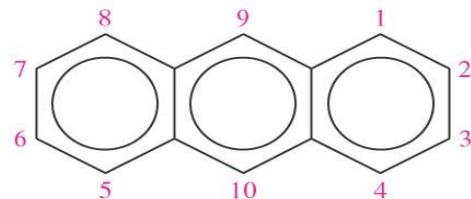
El naftaleno es el compuesto aromático fusionado más sencillo, que consta de dos anillos bencénicos.



Hay un total de 10 electrones pi en el naftaleno proporcionándole una energía de resonancia de 60 kcal/mol.

Antraceno y fenantreno.

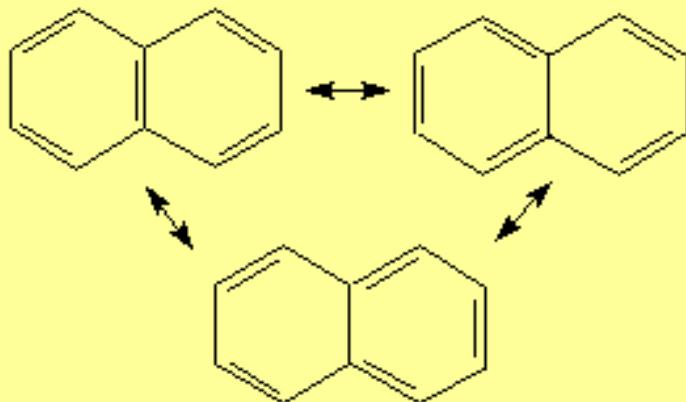
A medida que el número de anillos fusionados aumenta, la energía de resonancia por anillo decrece, por lo que los compuestos son más reactivos



(Sólo se muestra una estructura de Kekulé para cada compuesto.)

El antraceno y el fenantreno pueden experimentar reacciones que son más características de unidades de polienos no aromáticos

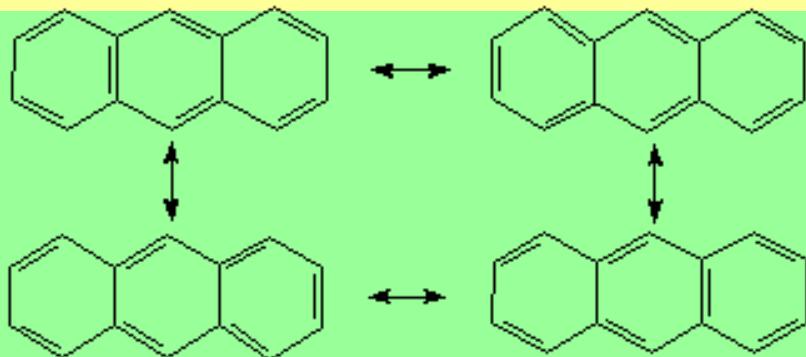
•Naftaleno



La estabilidad adicional ganada en el naftaleno no es el doble de la del benceno. Es algo menor. De las tres formas resonantes, sólo una es equivalente a dos anillos de benceno. Las otras dos pueden considerarse como un ciclohexadieno condensado con un benceno.

Las distancia C-C en el naftaleno no son iguales. El enlace C(2)-C(3) es más corto porque tiene carácter doble en dos de las tres formas resonantes. Los demás enlaces son más largos porque tienen carácter doble en una sola de las formas resonantes.

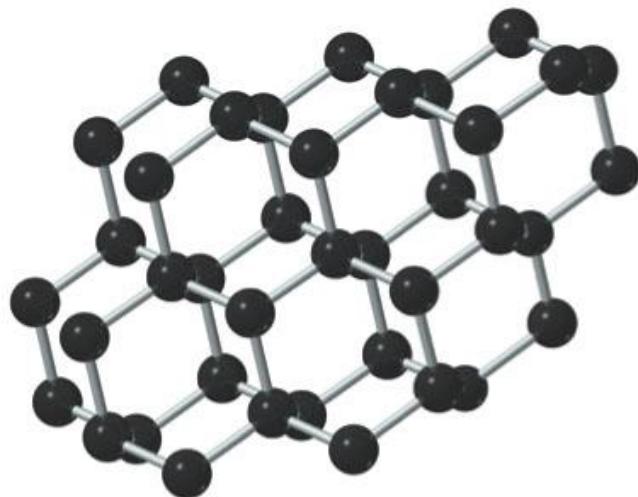
•Antraceno



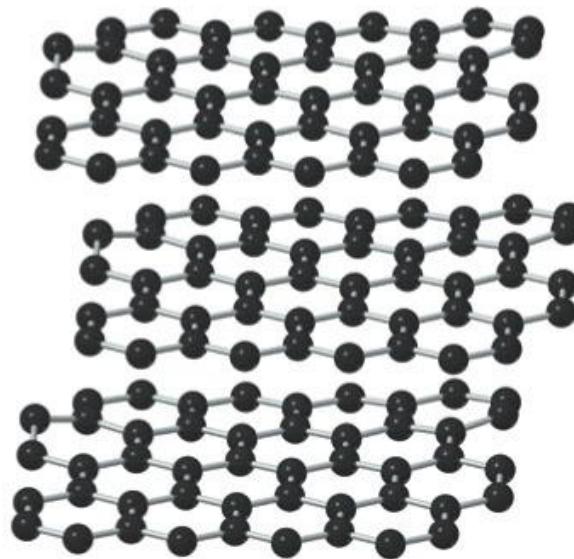
La estabilidad del antraceno no es triple de la del benceno. Es sólo un poco mayor que en el naftaleno. En ninguna de las cuatro formas resonantes pueden reconocerse tres anillos de benceno.

Diamante y grafito.

Estructura del diamante y del grafito. El diamante es un retículo de átomos de carbono tetraédricos formando una estructura tridimensional tetraédrica. El grafito está formado por capas planas de anillos aromáticos bencénicos fusionados.



diamante



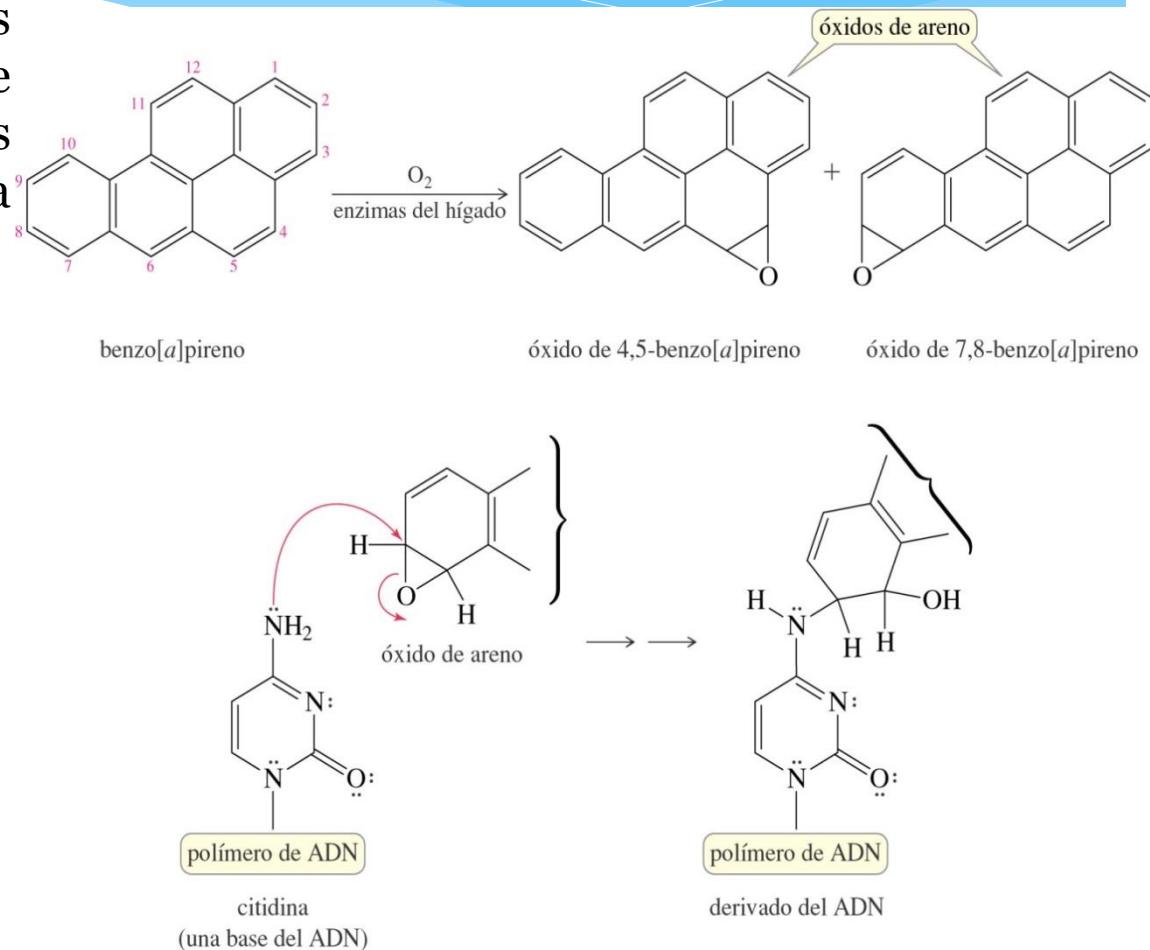
grafito

El diamante es la sustancia más dura que se conoce. El grafito es ligeramente más estable que el diamante

Efecto cancerígeno del benzo[a]pireno

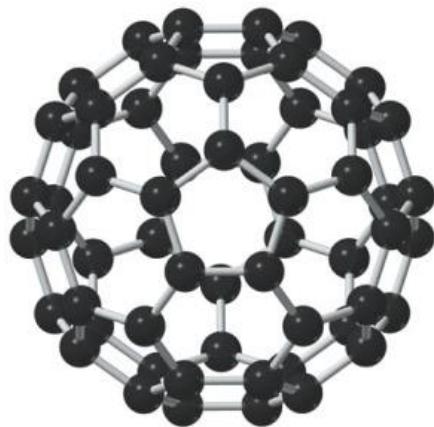
El benzo[a]pireno, uno de los carcinógenos más estudiados, se forma cuando los compuestos orgánicos experimentan una combustión incompleta.

Sus efectos cancerígenos se deben a su epoxidación a óxidos de arenó, los cuales pueden ser atacados por las bases nucleofílicas del ADN. Las cadenas de ADN modificadas no pueden transcribirse de forma adecuada y en la replicación producen mutaciones.

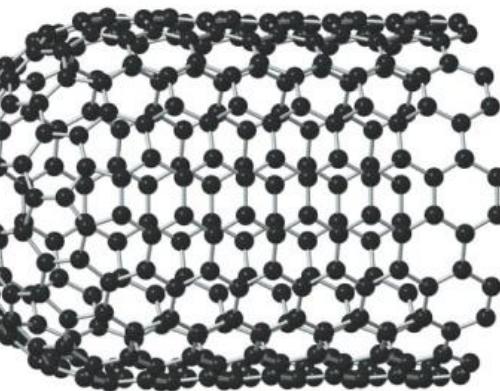


Fullerenos.

Estructura del C₆₀ y de un nanotubo de carbono. Cada carbono del C₆₀ es parte de un anillo de cinco miembros y de dos anillos de seis miembros.



fullereno (C₆₀)

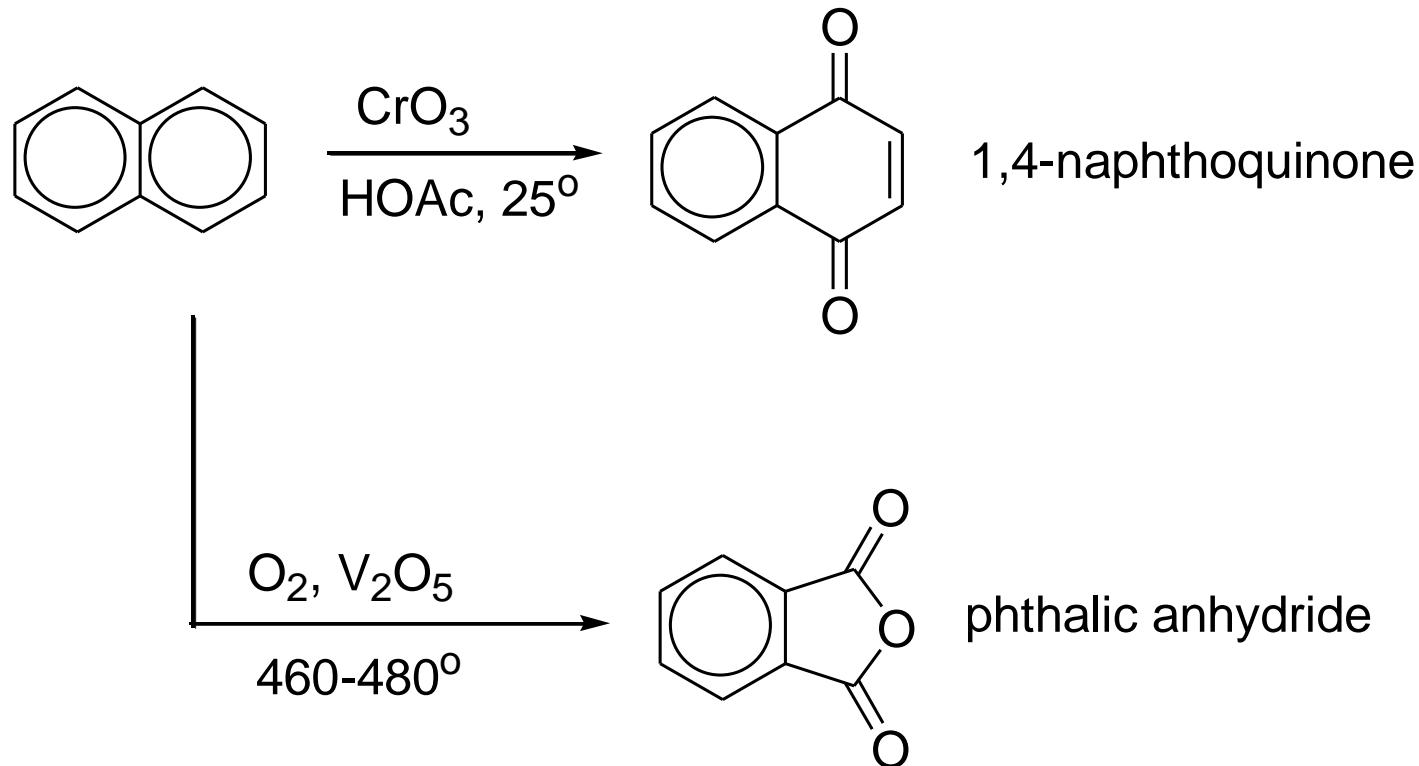


nanotubo de carbono

Al C₆₀ se le denomina habitualmente *buckyball*, una forma corta de su nombre completo buckminsterfullereno.

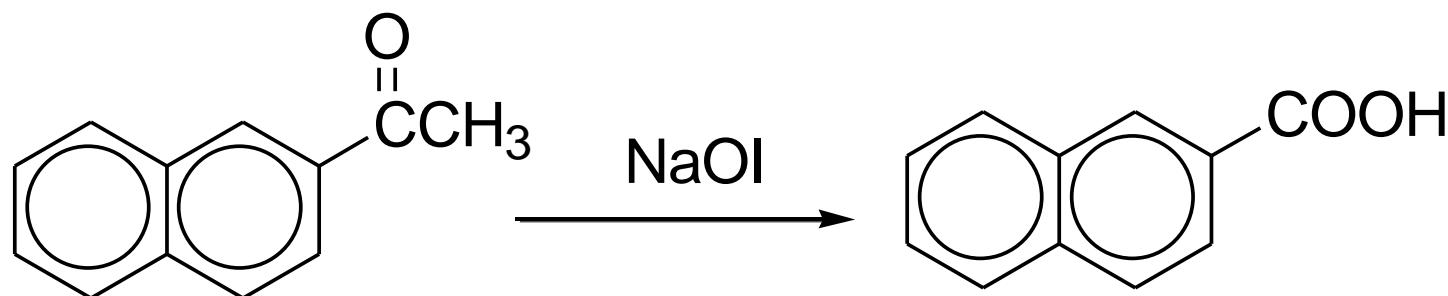
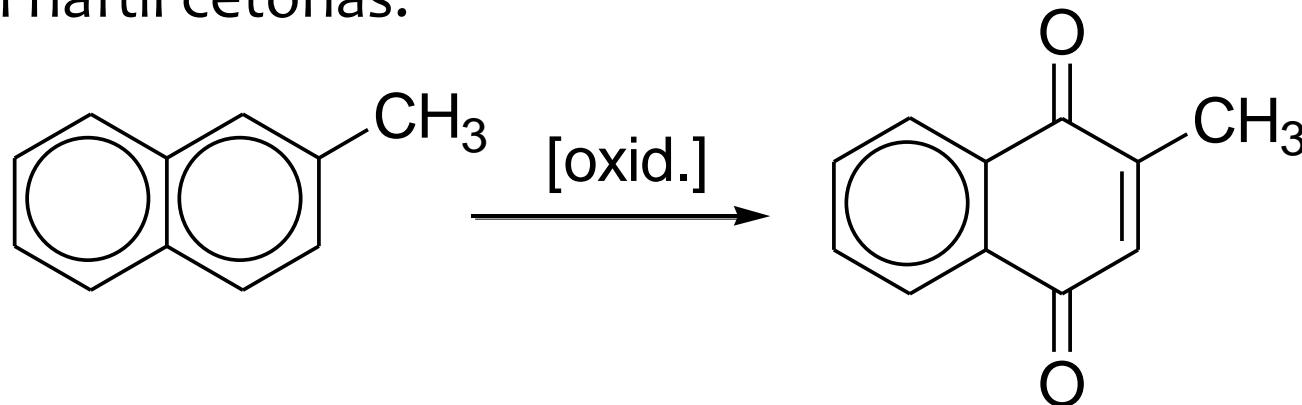
REACCIONES DEL NAFTALENO

1) oxidación:

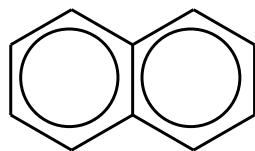


OXIDACIÓN DEL NAFTALENO

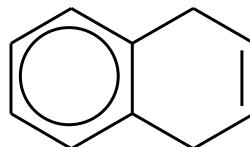
Ácidos Naftoicos no se pueden preparar por oxidación de cadenas laterales porque se oxida el anillo de naftaleno, se obtienen empleando la **reacción de yodoformo** partiendo de metil naftil cetonas.



2. REDUCCIÓN DEL NAFTALENO



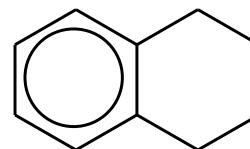
Na, EtOH
78°



1,4-dihydronaphthalene

Na, i-PeOH

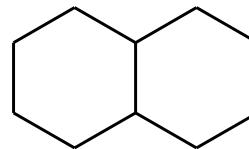
132°



tetrahydronaphthalene
(tetralin)

(xs) H₂, Pt

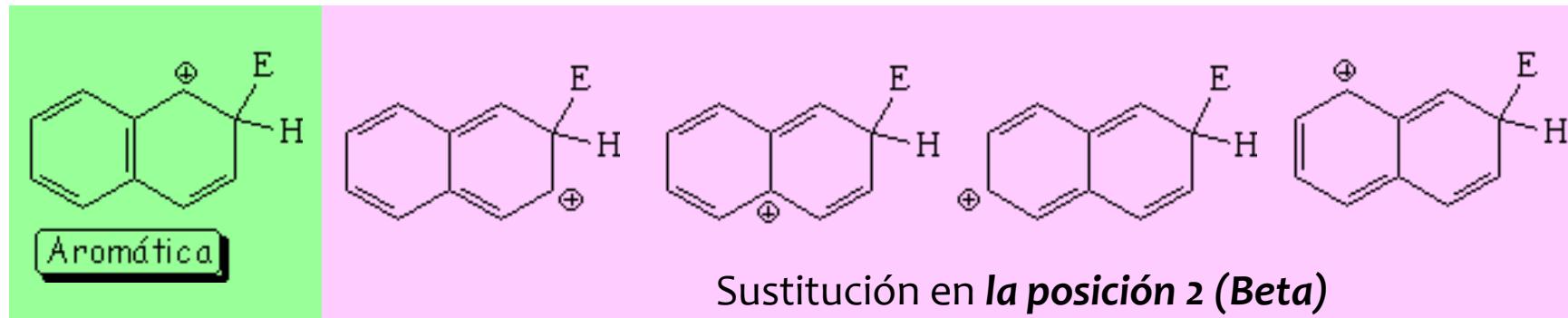
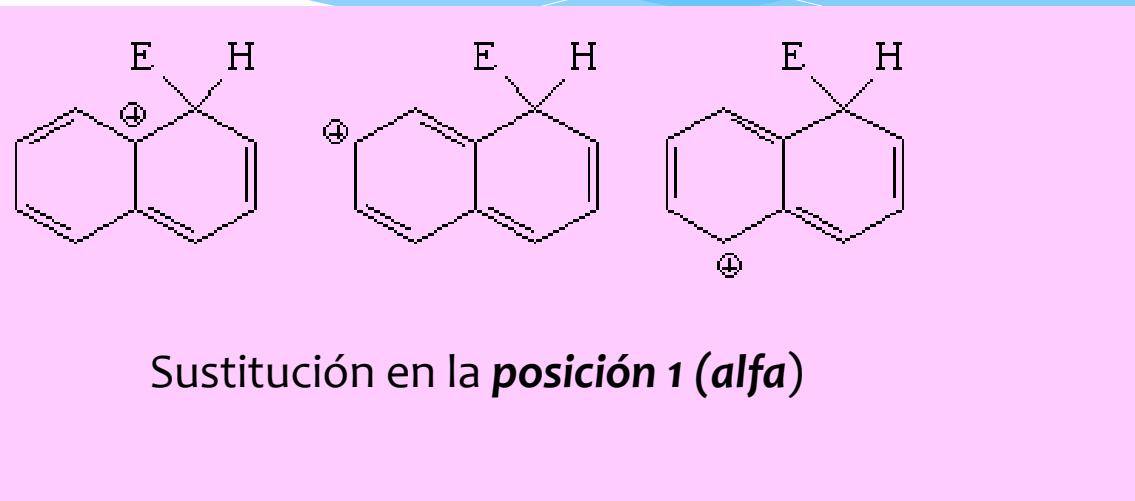
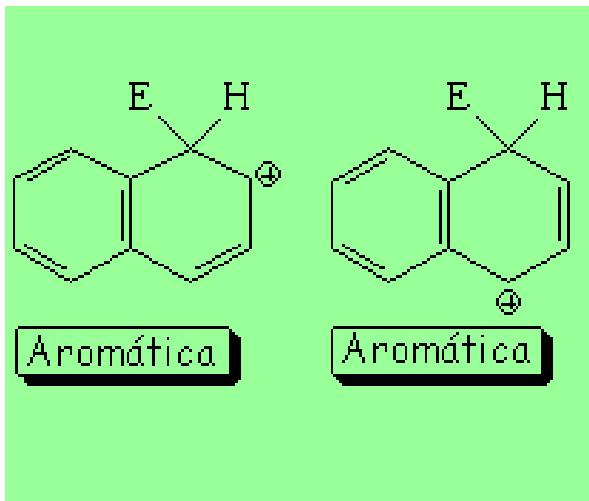
heat, pressure



decalin

REACCIONES DEL NAFTALENO. S. E. Ar

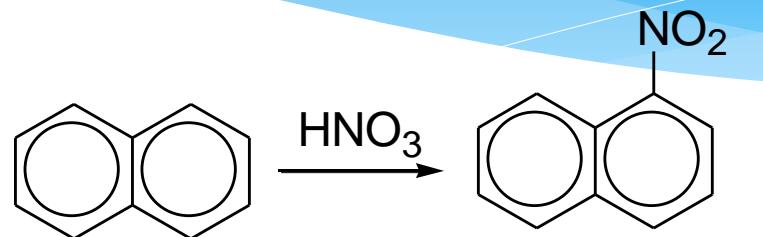
ORIENTACIÓN



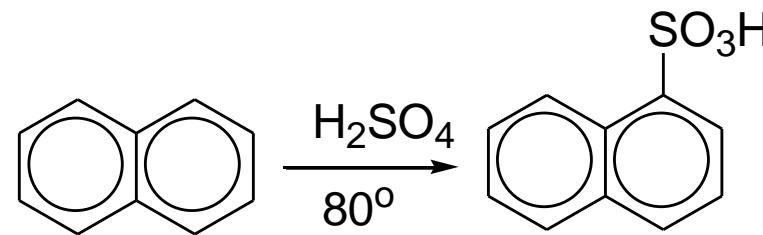
El híbrido de resonancia del intermedio de la sustitución en posición 2 es **menos aromático** y, por tanto, **más inestable** porque tiene una sola forma resonante que mantiene la aromaticidad de un anillo. En posición 1 hay dos estructuras aromáticas.

3. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

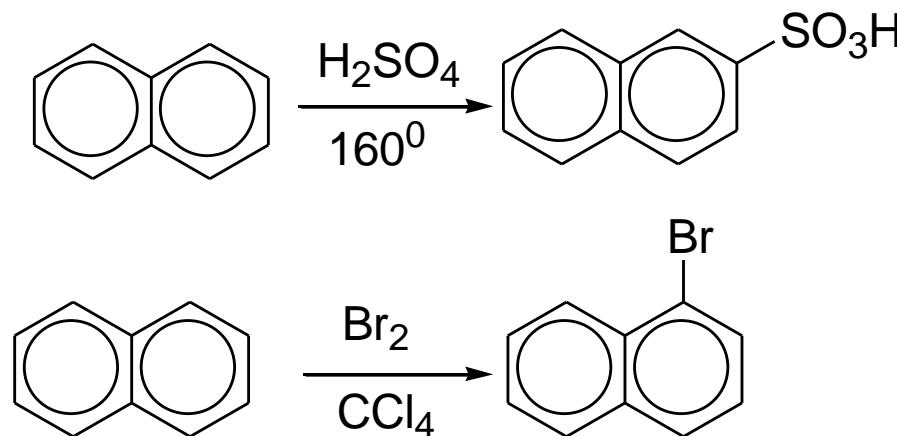
a) nitration



b) sulfonation



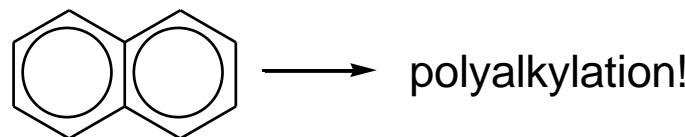
c) halogenation



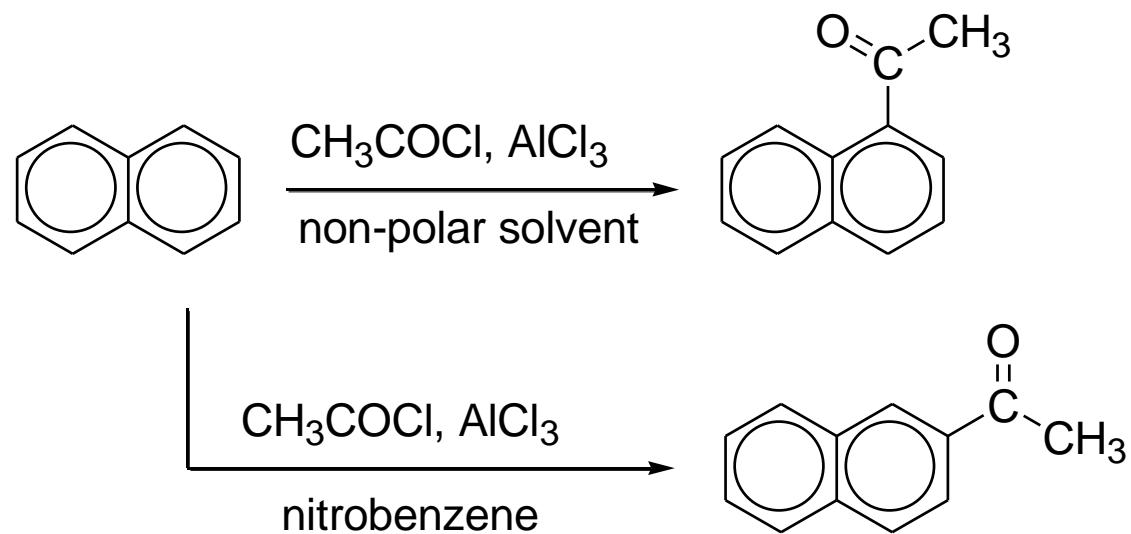
nocatalyst required

3. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

d) Friedel-Crafts alkylation

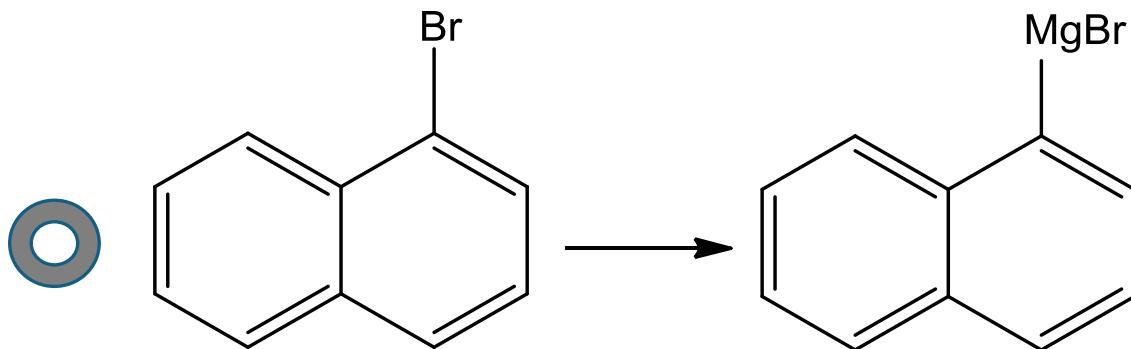
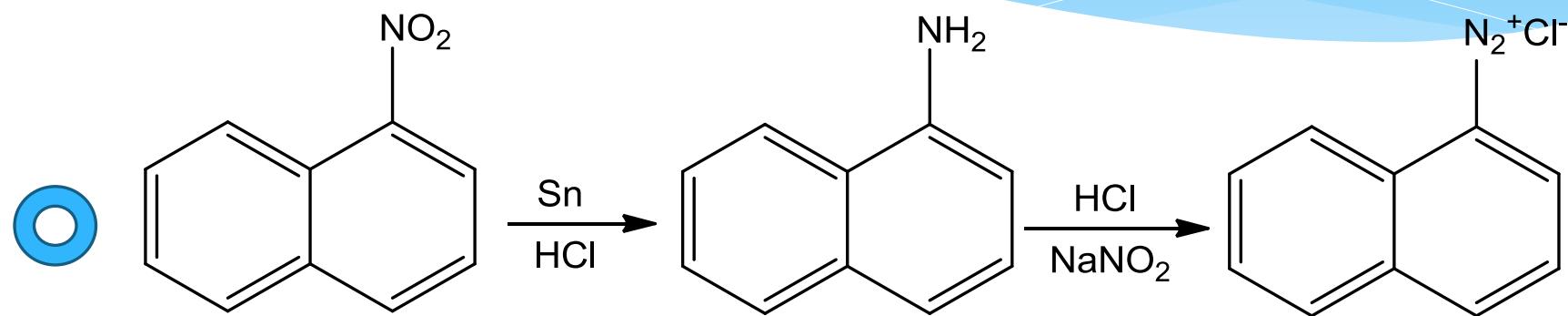


e) Friedel-Crafts acylation



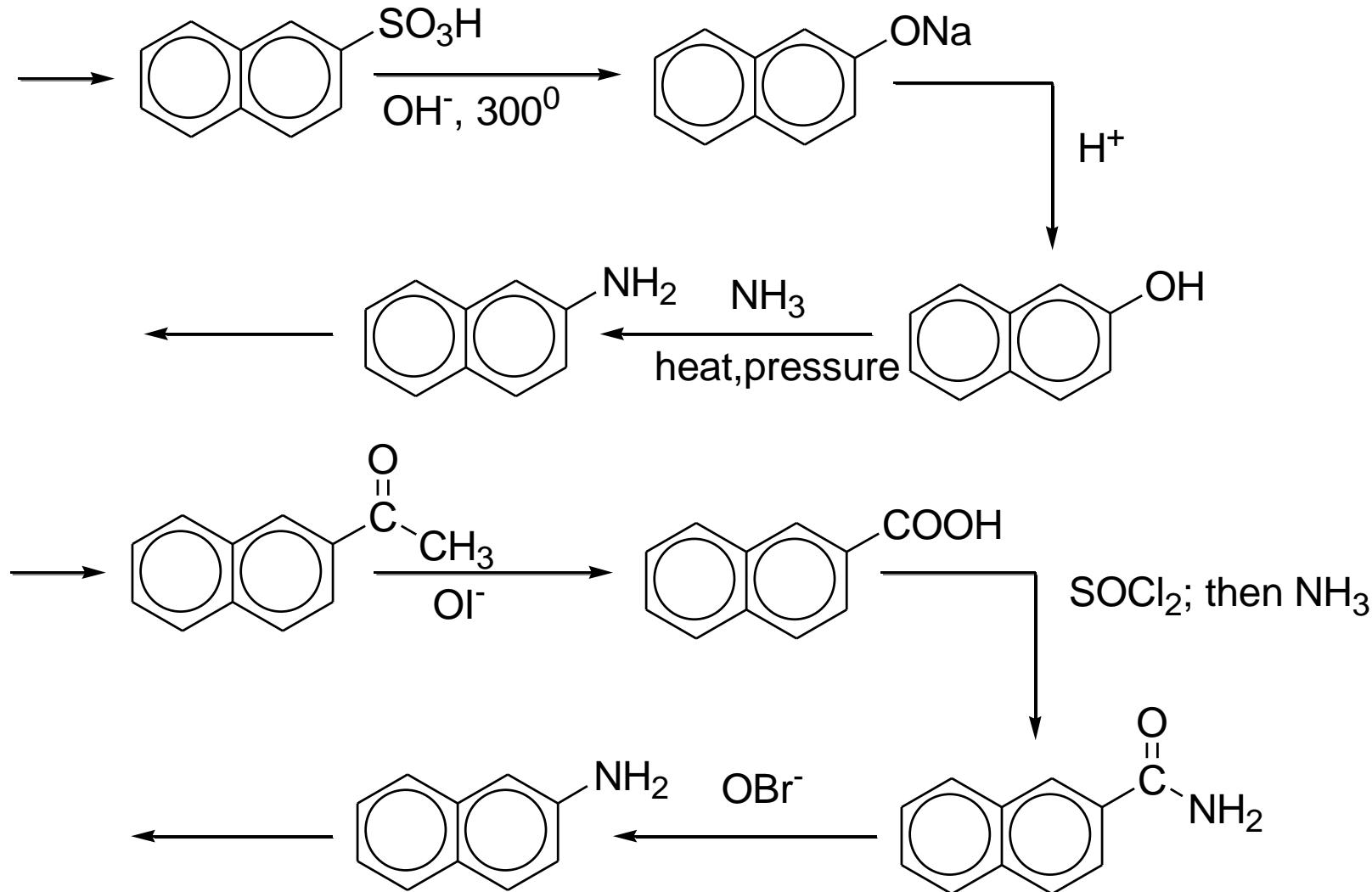
S.E.Ar EN LA SÍNTESIS DE DERIVADOS DEL NAFTALENO

Sustitución en Alfa- via halogenación o nitración.



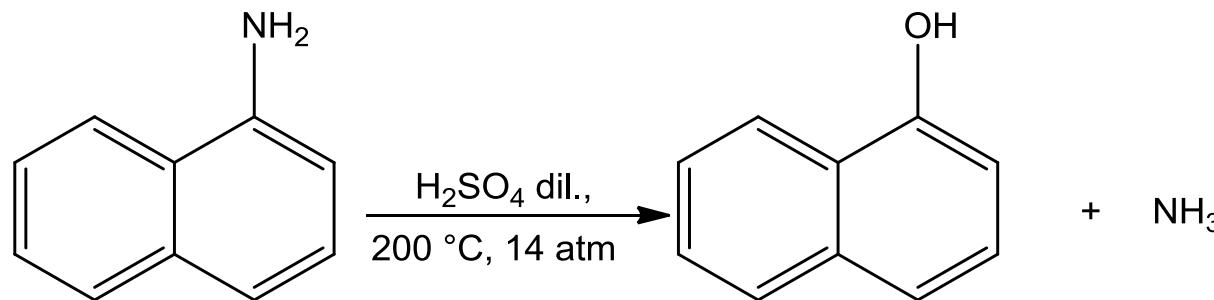
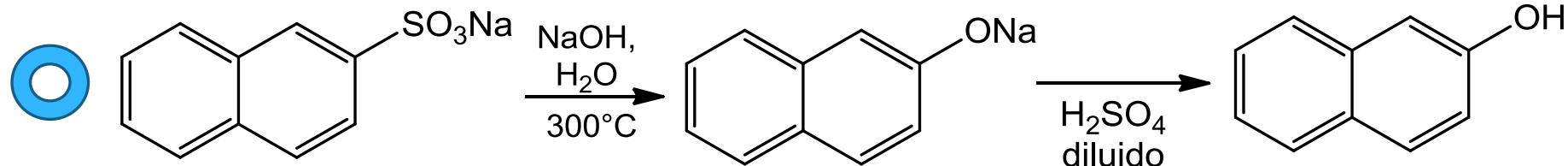
S.E.Ar EN LA SÍNTESIS DE DERIVADOS DEL NAFTALENO

Sustitución en Beta- via sulfonación y acilación de Friedel-Crafts.



COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

SÍNTESIS DE NAFTOLES

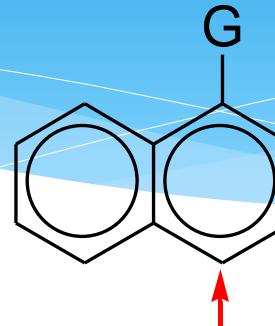


COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

ORIENTACIÓN DE LA S.E.Ar. EN DERIVADOS DEL NAFTALENO

1. UN GRUPO ELECTRODONANTE: Orienta la SEAr al mismo anillo donde el se encuentra.

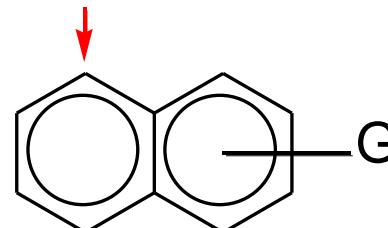
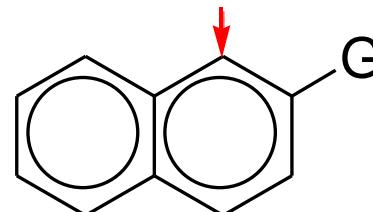
- Sí está en posición 1 dirige a la posición 4 (y en menor grado a 2).
- Sí está en posición 2 dirige a la posición 1.



+ a little 2-

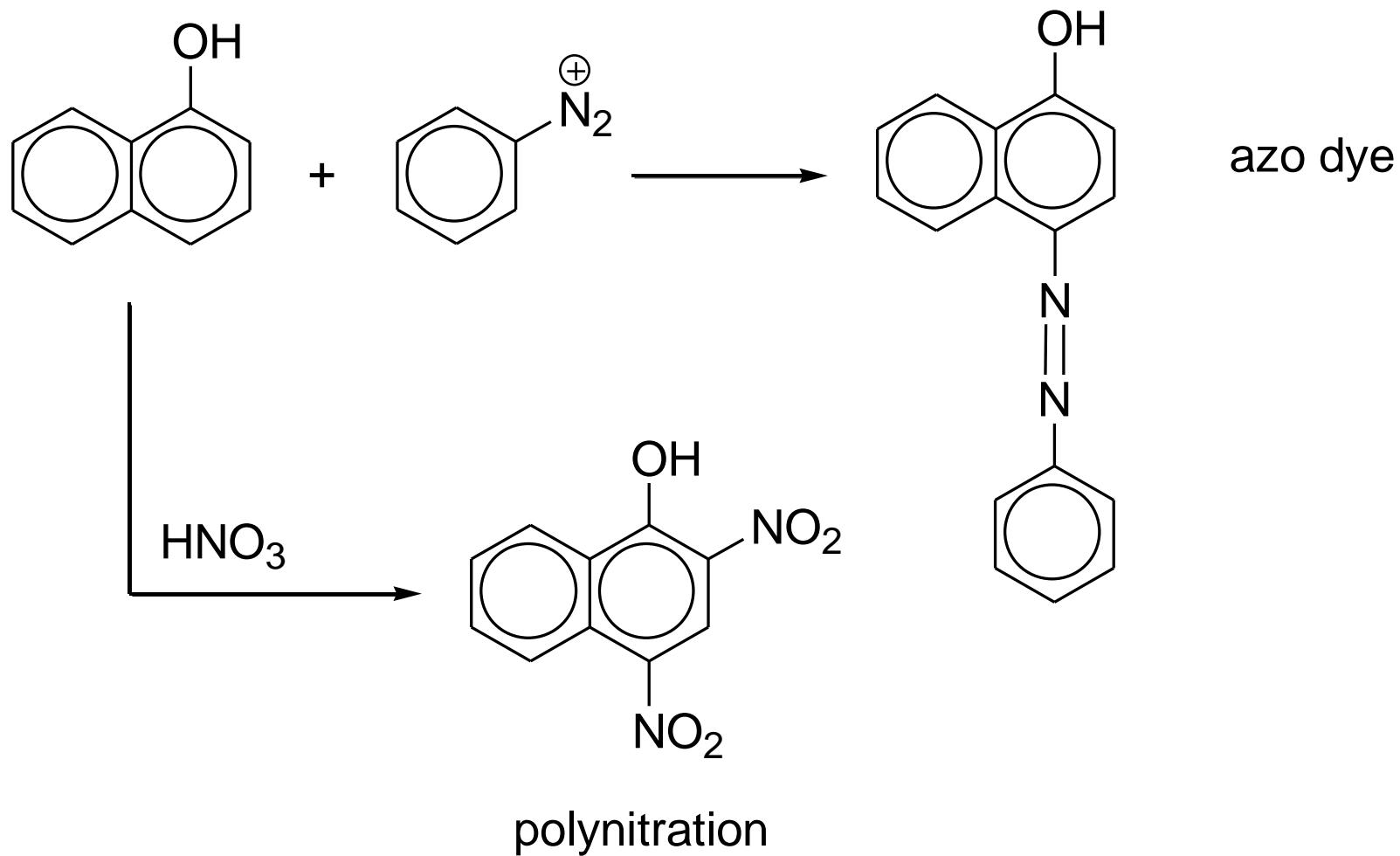
2. UN GRUPO ELECTROATRAYENTE: Dirige la SEAr en el anillo opuesto donde el se encuentra.

- La nitración y halogenación a una posición α (C5 y C8).
- La sulfonación a una posición α (C5 y C8) ó β (C6 y C7) dependiendo de la temperatura de reacción.



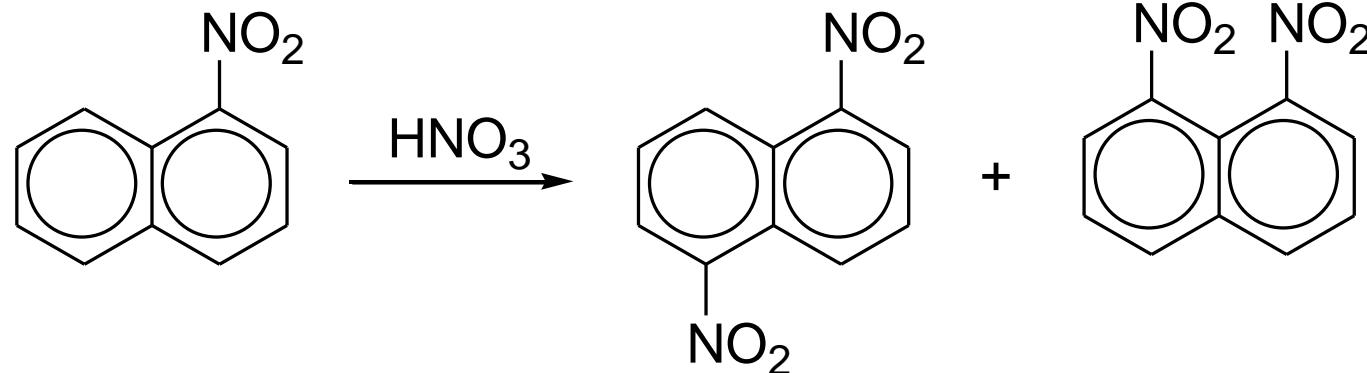
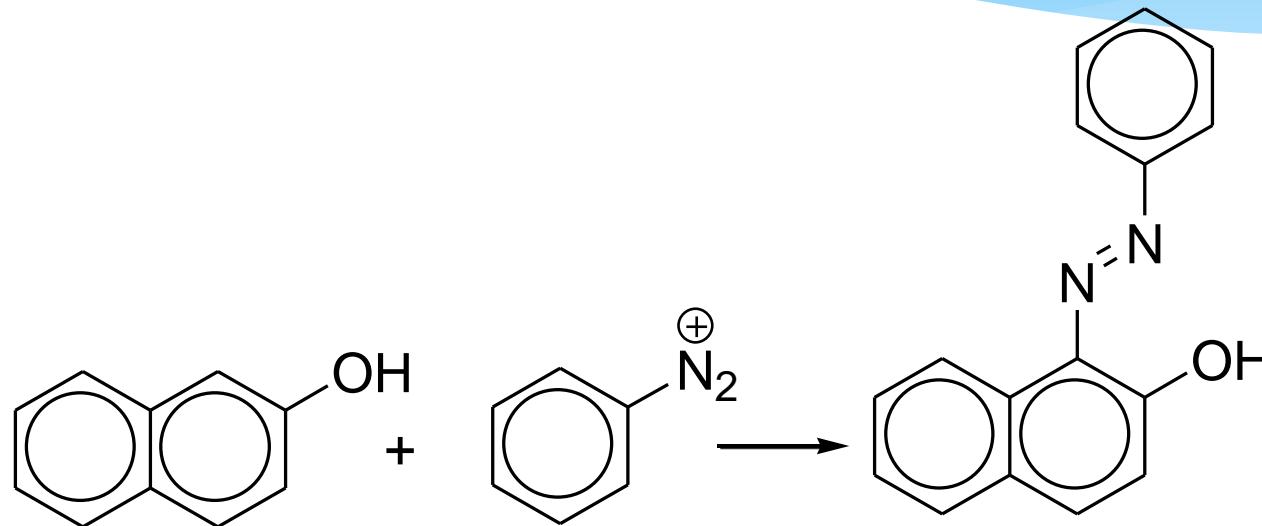
COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

ORIENTACIÓN DE LA S.E.Ar. EN DERIVADOS DEL NAFTALENO



COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

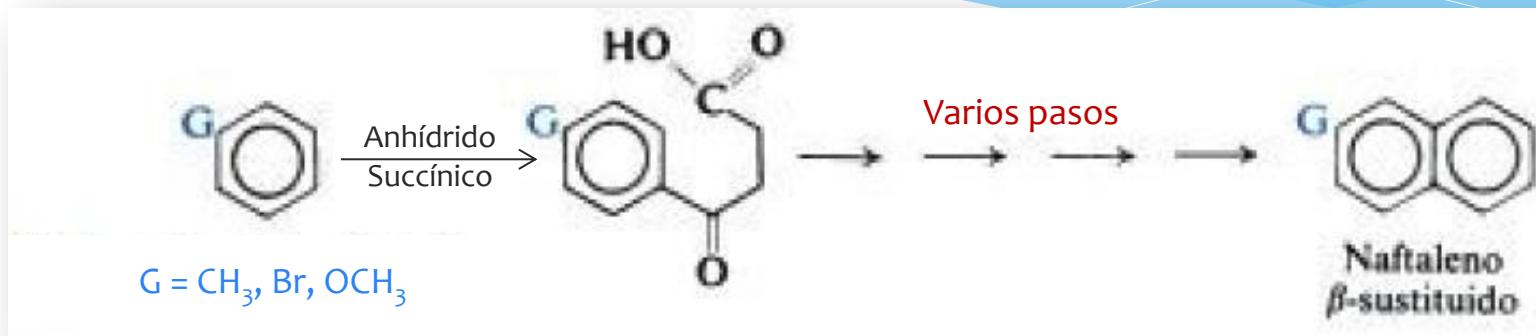
ORIENTACIÓN DE LA S.E.Ar. EN DERIVADOS DEL NAFTALENO



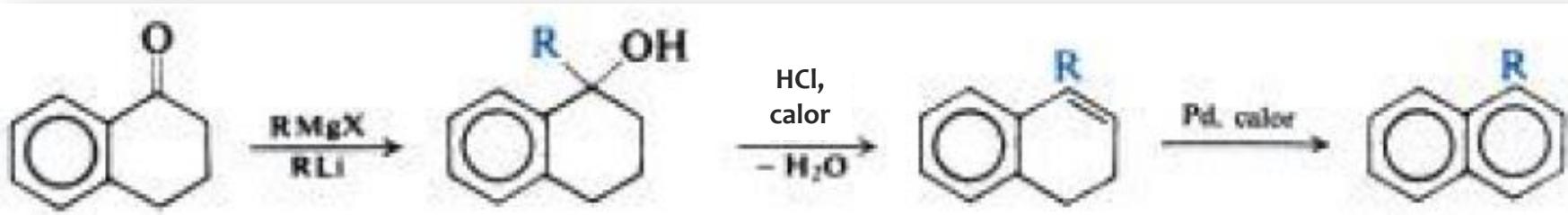
COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

SÍNTESIS DE HAWORTH DEL NAFTALENO Y DERIVADOS

❖ DERIVADOS β -SUSTITUIDOS.



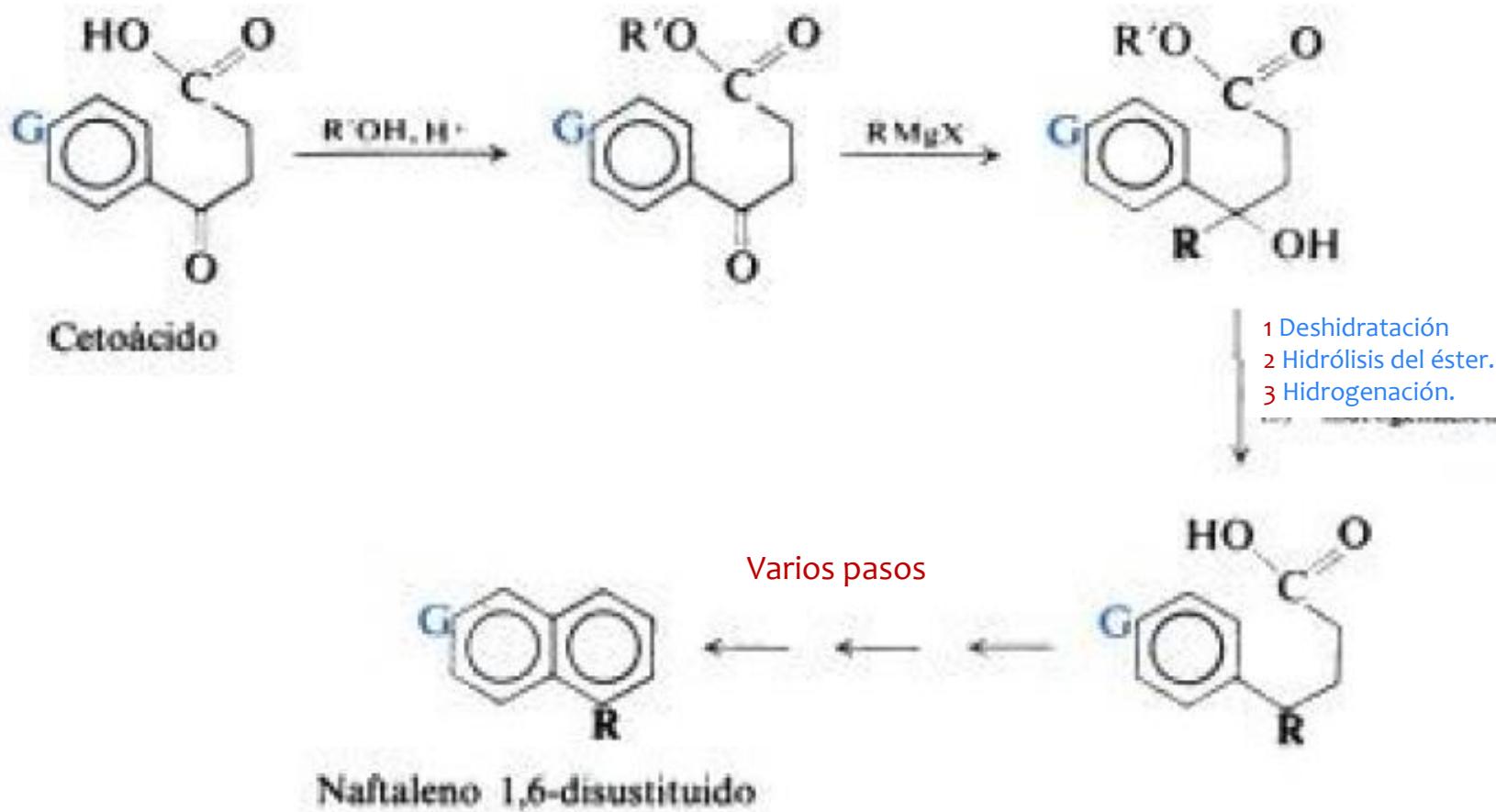
❖ DERIVADOS α -SUSTITUIDOS.



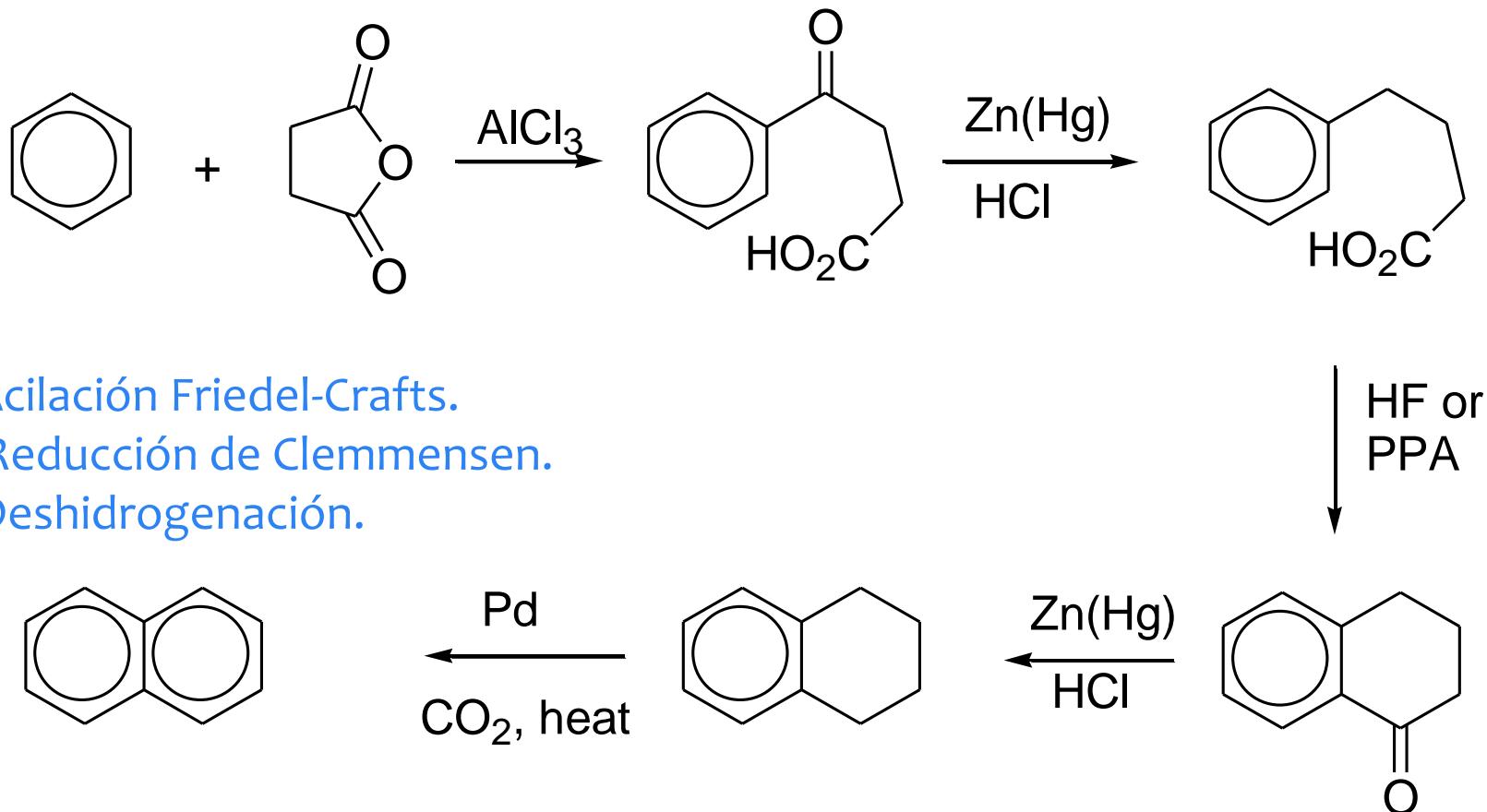
COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

SÍNTESIS DE HAWORTH DEL NAFTALENO Y DERIVADOS

❖ DERIVADOS 1,6-DISUSTITUIDOS.



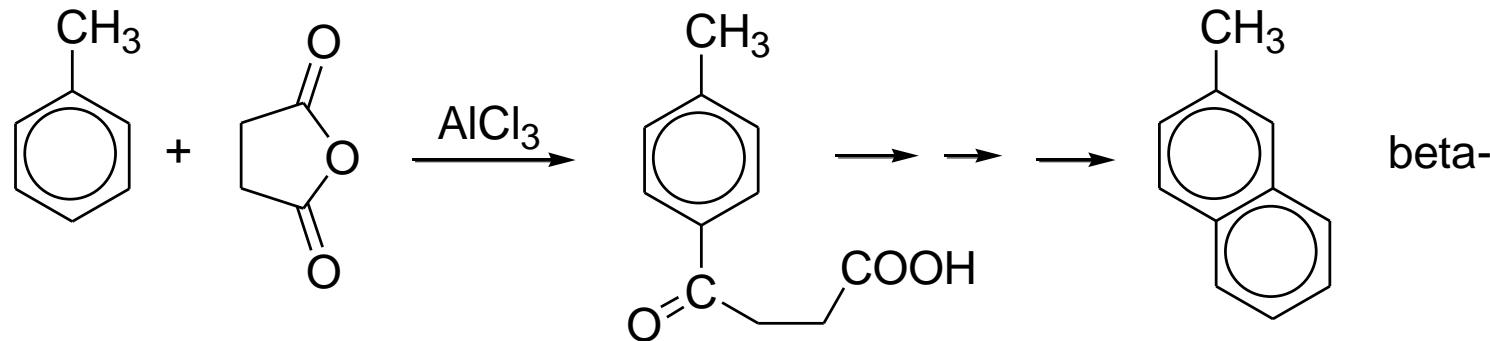
Síntesis de Haworth del Naftaleno



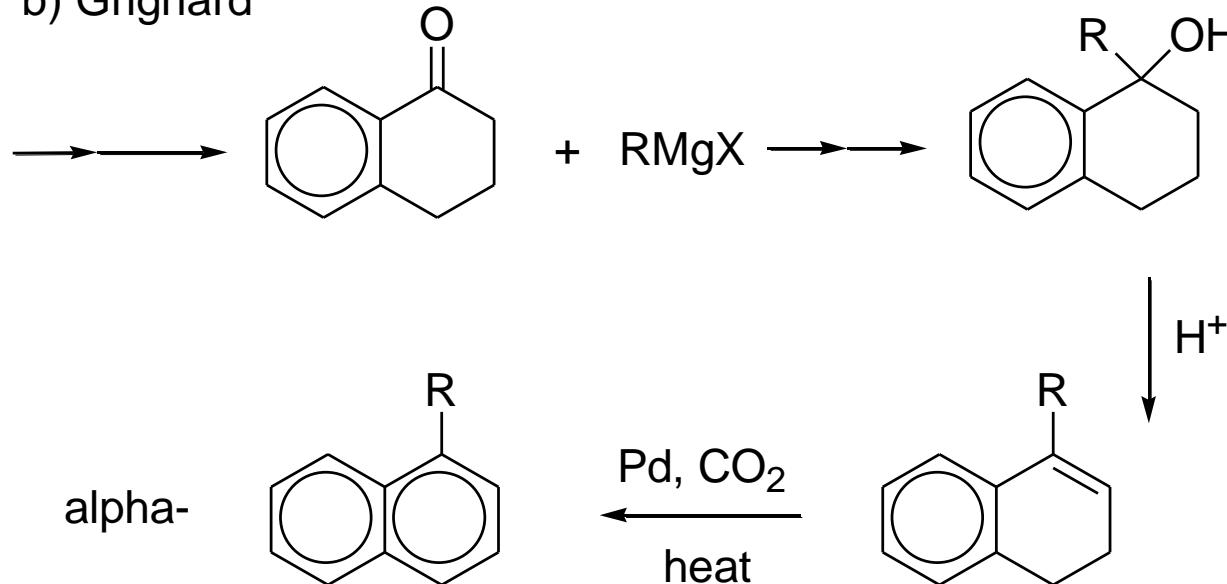
Síntesis de Haworth de Naftalenos sustituidos

a) use a substituted benzene

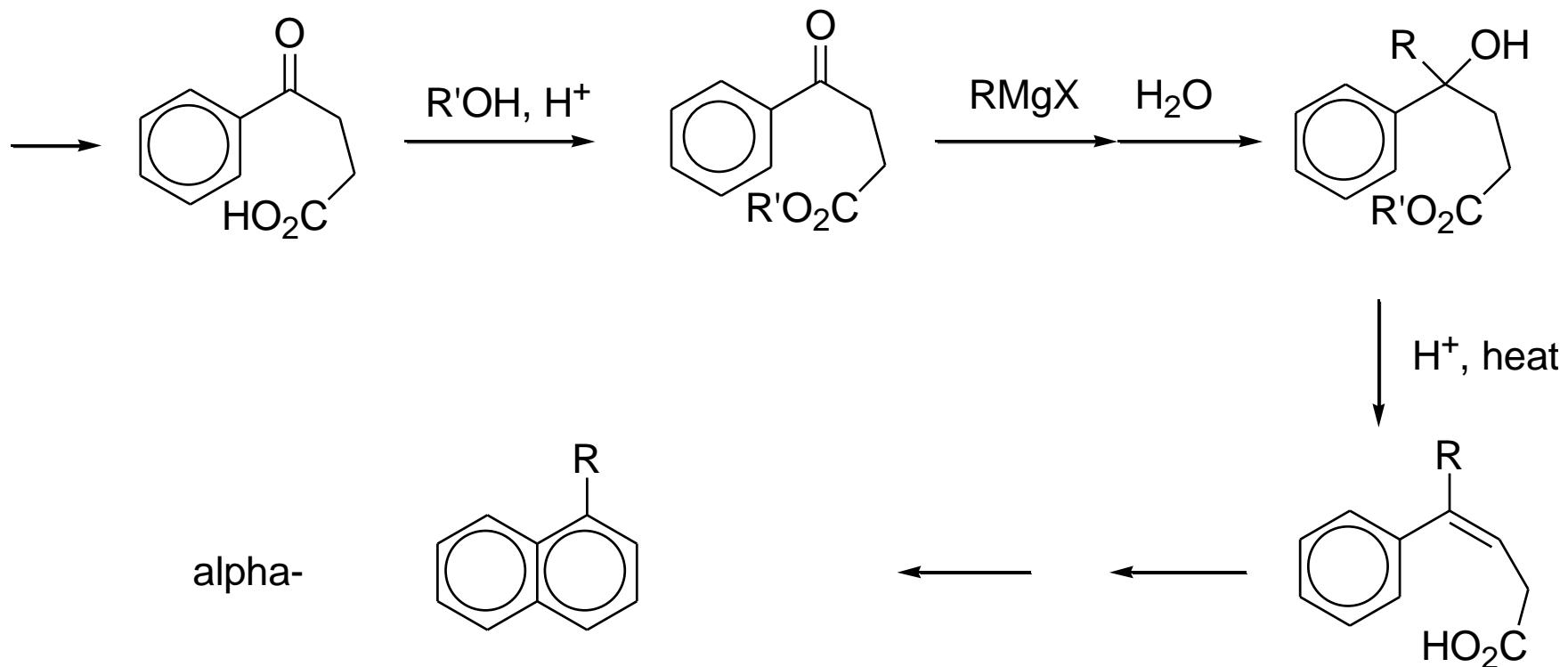
$G = -R, -X, -OCH_3$



b) Grignard

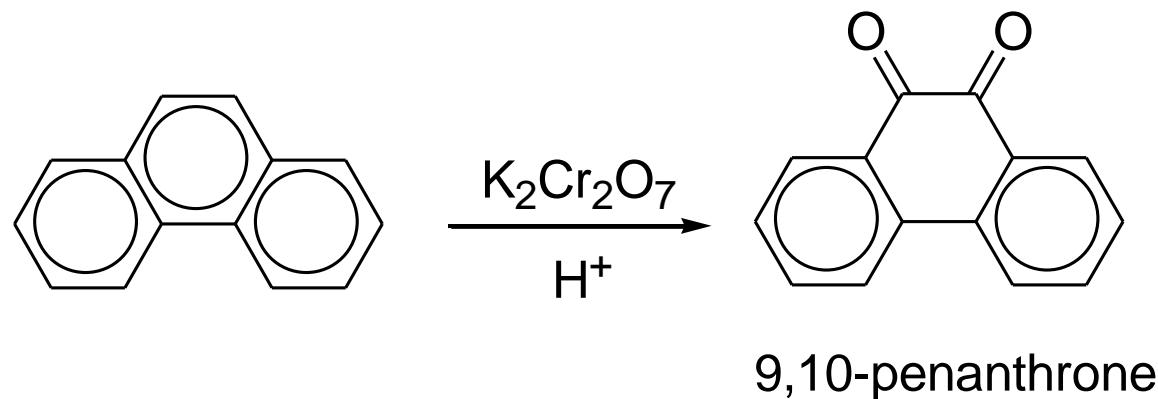
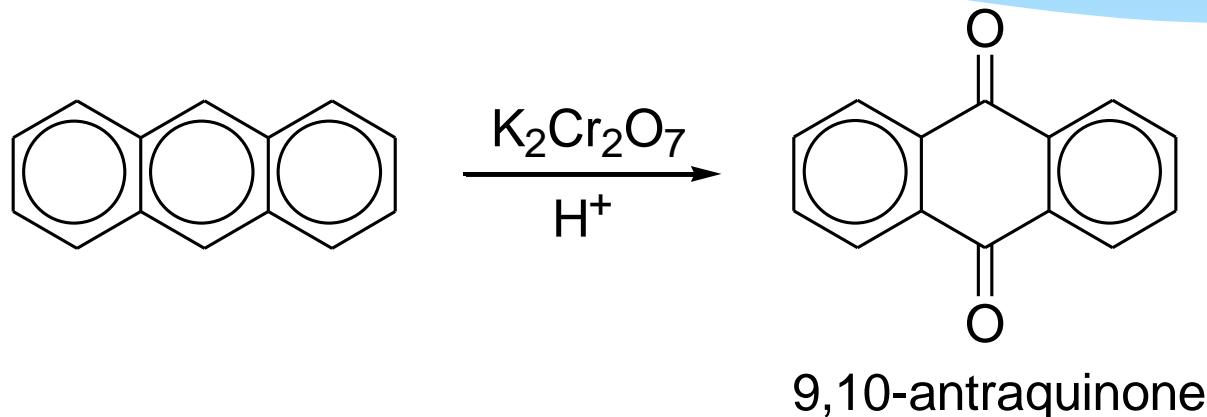


Síntesis de Haworth de Naftalenos sustituidos



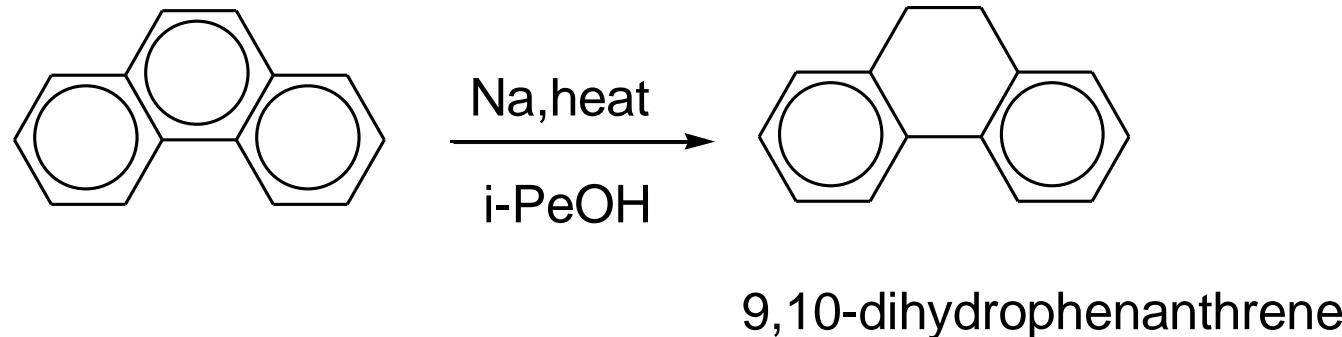
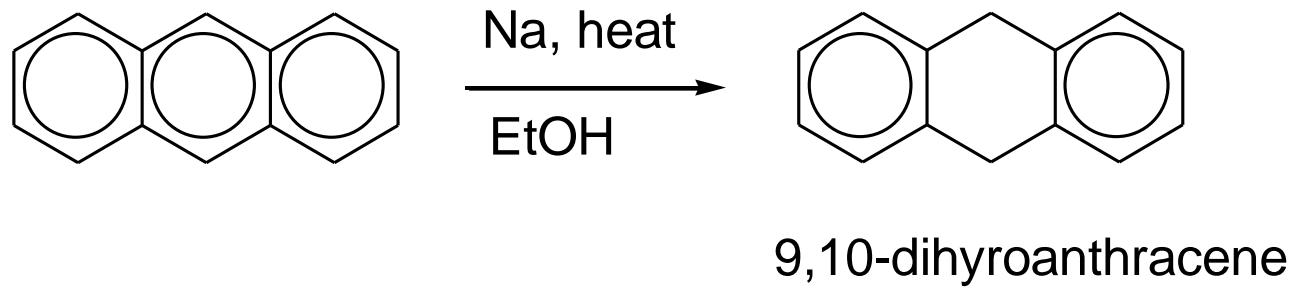
Reacciones del antraceno y fenantreno

Oxidación:



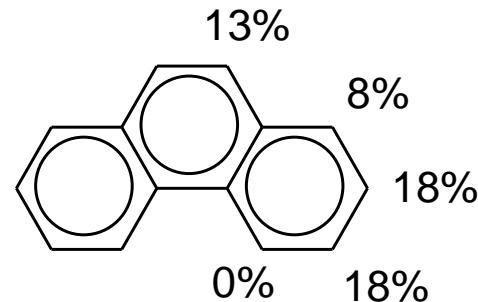
Reacciones del antraceno y fenantreno

Reducción:

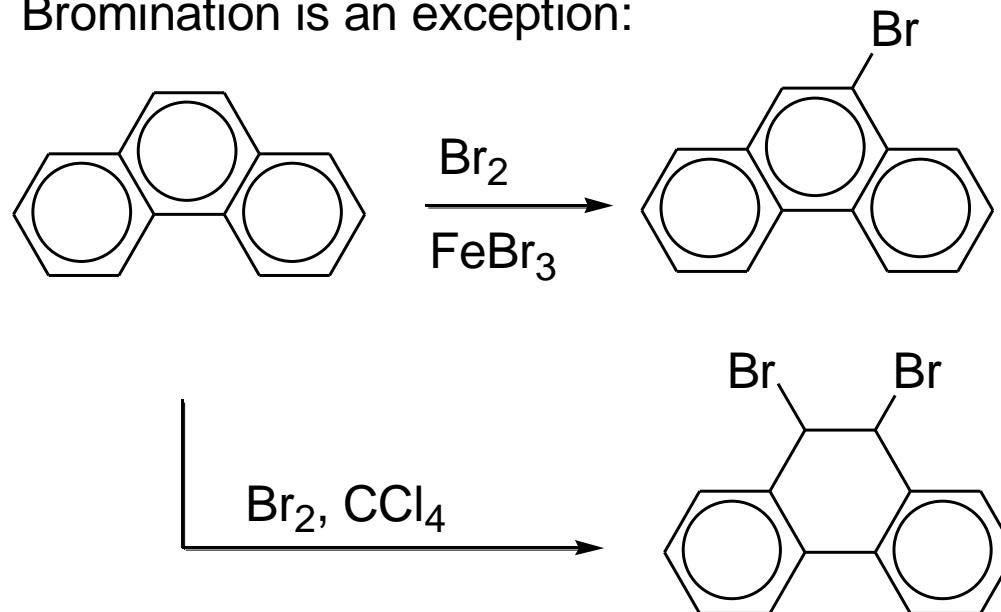


Reacciones del antraceno y fenantreno

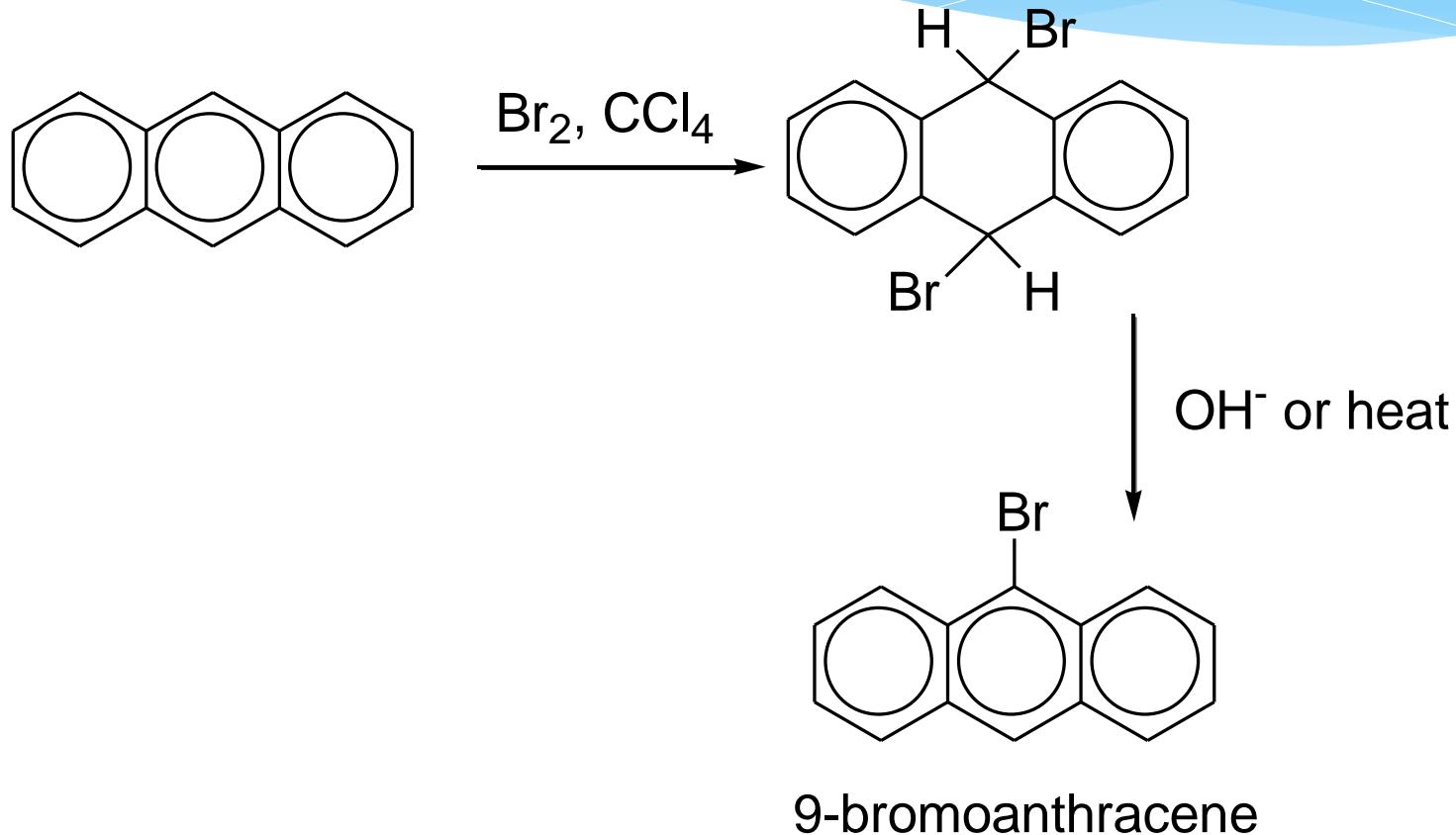
La **S.E.Ar.** en antraceno y fenantreno, usualmente, conduce a mezclas de productos y no es sintéticamente útil, por ejemplo, en la sulfonación:



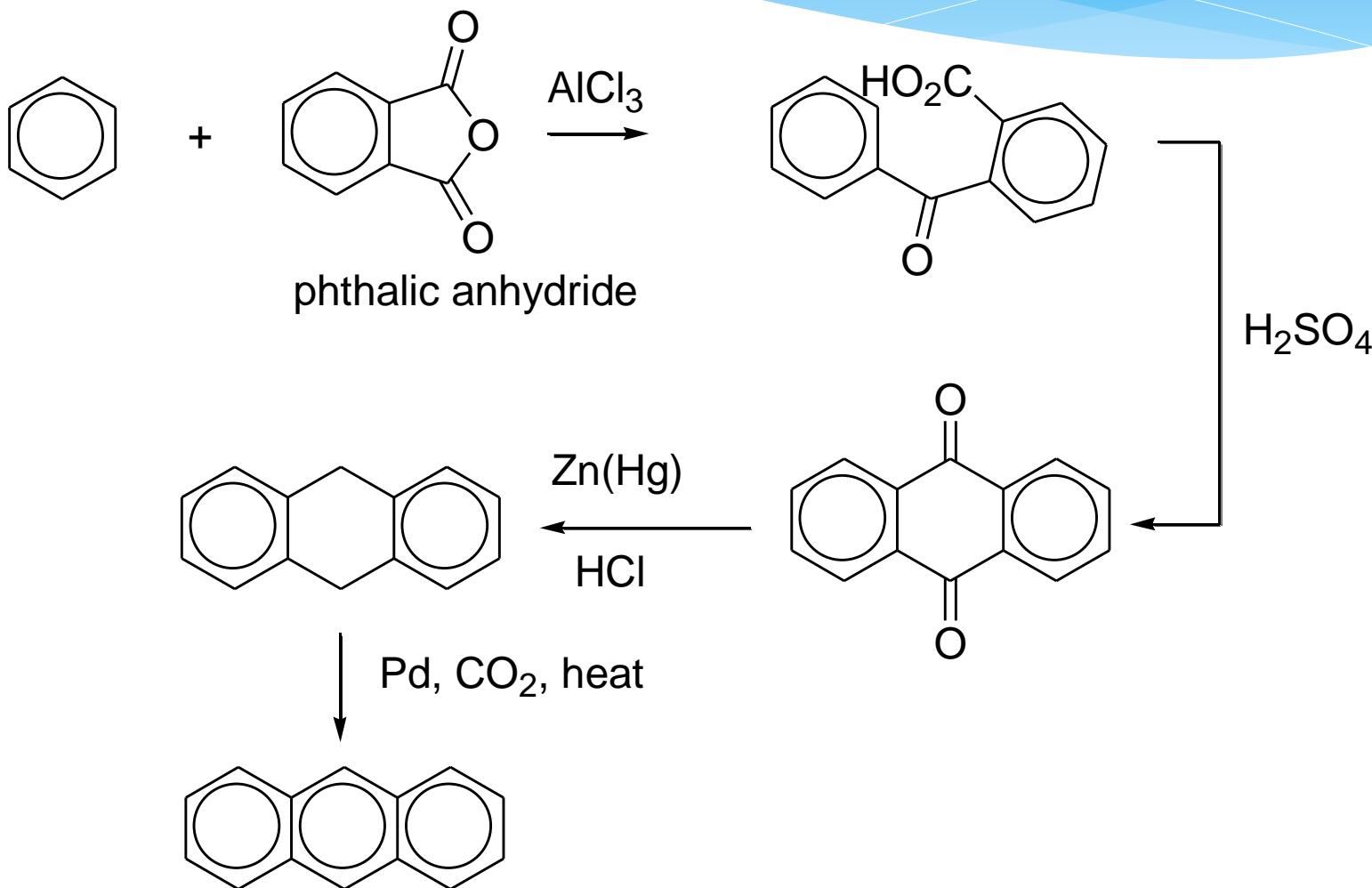
Bromination is an exception:



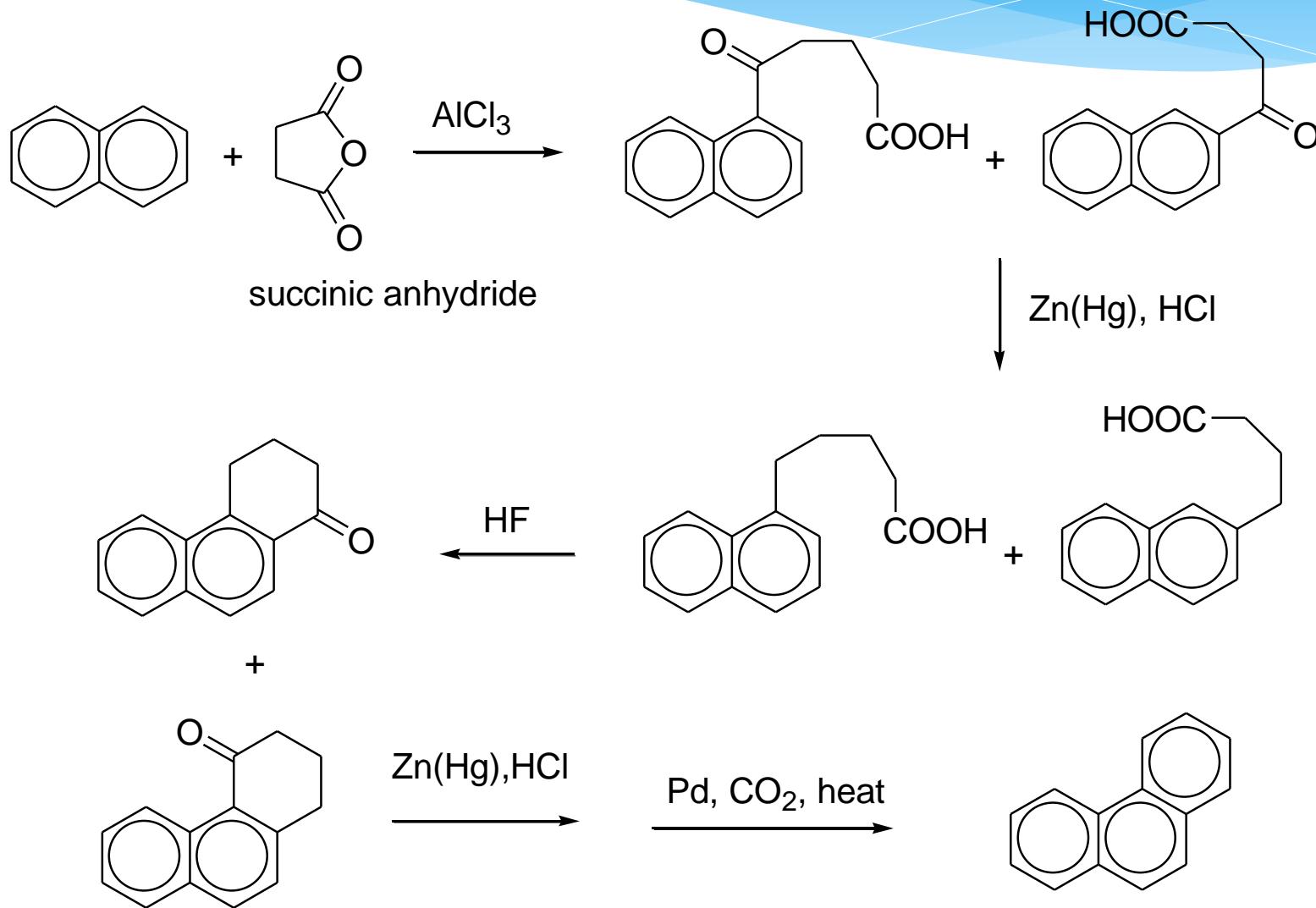
Reacciones del antraceno y fenantreno



Síntesis de Haworth del Antraceno



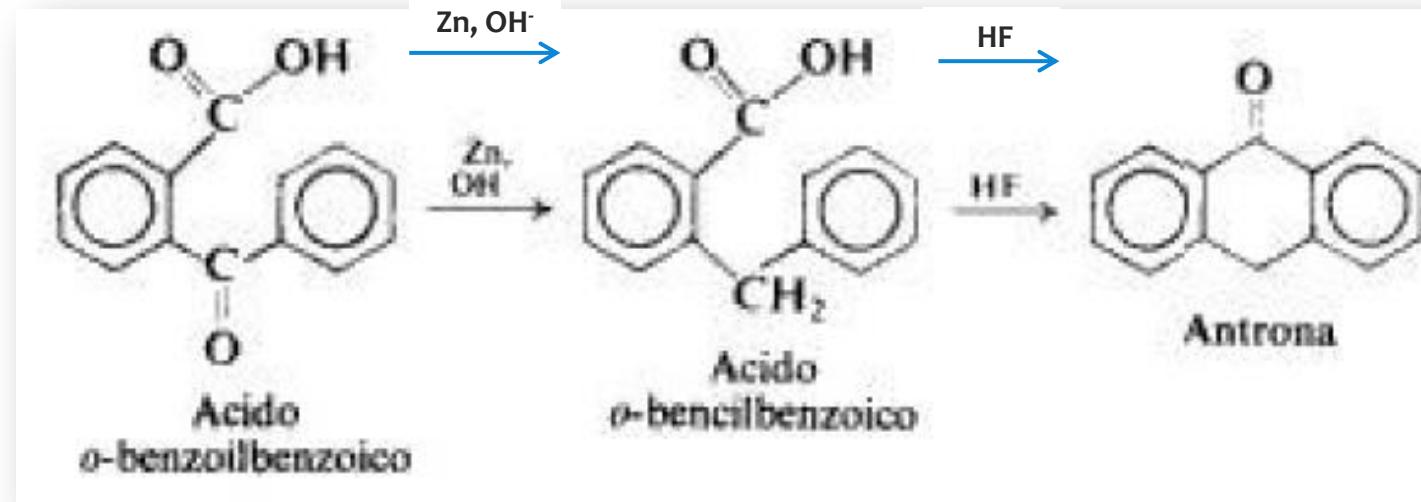
Síntesis de Haworth del Fenantreno



COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

SÍNTESIS DE HAWORTH DEL ANTRACENO Y FENANTRENO

- ❖ DERIVADOS DEL ANTRACENO. (A partir de Antrona y Antraquinona)



COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

SÍNTESIS DE HAWORTH DEL ANTRACENO Y FENANTRENO

❖ DERIVADOS DEL ANTRACENO. (A partir de Antrona y Antraquinona)

