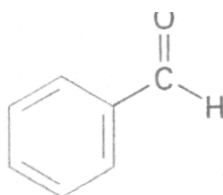


## Benceno y aromaticidad

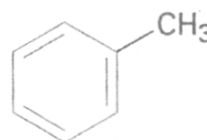
En los primeros días de la química orgánica, la palabra aromático se utilizaba para describir las sustancias fragantes como el benzaldehído (de las cerezas, los duraznos y las almendras), el tolueno (del bálsamo de Tolú) y el benceno (del destilado del carbón). Sin embargo, pronto se comprobó que las sustancias agrupadas como aromáticas diferían de la mayor parte de los otros compuestos orgánicos en su comportamiento químico.



Benceno



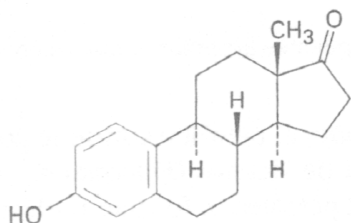
Benzaldehído



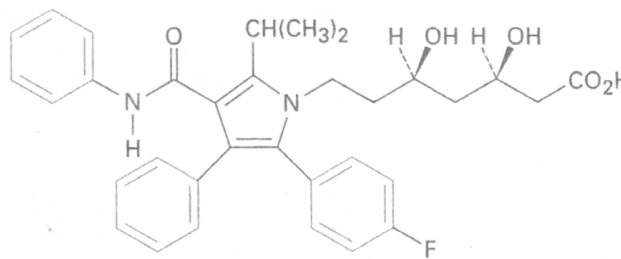
Tolueno

Hoy, utilizamos la palabra aromático para referirnos a la clase de compuestos que contienen anillos de seis miembros parecidos a los del benceno con tres dobles enlaces. Como veremos en éste y en el siguiente capítulo, los compuestos aromáticos muestran un comportamiento químico un poco diferente al de los compuestos alifáticos estudiados hasta este punto. Por tanto, los químicos del principio del siglo XIX estaban en lo correcto acerca de que hay diferencias químicas entre los compuestos aromáticos y los otros, pero se ha perdido la asociación de aromaticidad con fragancia.

Varios de los compuestos valiosos son en parte aromáticos, incluyendo los esteroides como la estrona y fármacos como la atorvastatina que disminuye el colesterol, comercializado como Lipitor. Se ha encontrado que el benceno causa depresión de la médula ósea y, en la exposición prolongada, el descenso consecuente en el conteo de glóbulos blancos de la sangre. Por tanto, si el benceno se utiliza como disolvente en el laboratorio, debe manejarse cuidadosamente.



Estrona

Atorvastatina  
(Lipitor)

## ¿POR QUÉ ESTE CAPÍTULO?

La reactividad de los compuestos aromáticos sustituidos, más que la de cualquier otra clase de sustancias, está íntimamente ligada a su estructura. Como resultado, los compuestos aromáticos proveen un detector extraordinariamente sensible para estudiar la relación entre la estructura y la reactividad. En éste y en el siguiente capítulo examinaremos esa relación y encontraremos que las lecciones aprendidas se aplican a todos los otros compuestos orgánicos, incluidas las sustancias particularmente importantes como los ácidos nucleicos que controlan nuestra estructura genética.

### 15.1 Fuentes y nombres de los compuestos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos sencillos provienen de dos fuentes principales: carbón y petróleo. El carbón es una mezcla enormemente compleja constituida principalmente de arreglos extensos de anillos parecidos a los del benceno unidos entre sí. La ruptura térmica del carbón ocurre cuando se calienta a 1000°C en ausencia de aire, y hierve hasta consumirse la mezcla de los productos volátiles llamada alquitrán de hulla. La destilación fraccionada del alquitrán de hulla produce benceno, tolueno, xileno (dimetilbenceno), naftaleno y una gran cantidad de diversos compuestos aromáticos (figura 15.1).

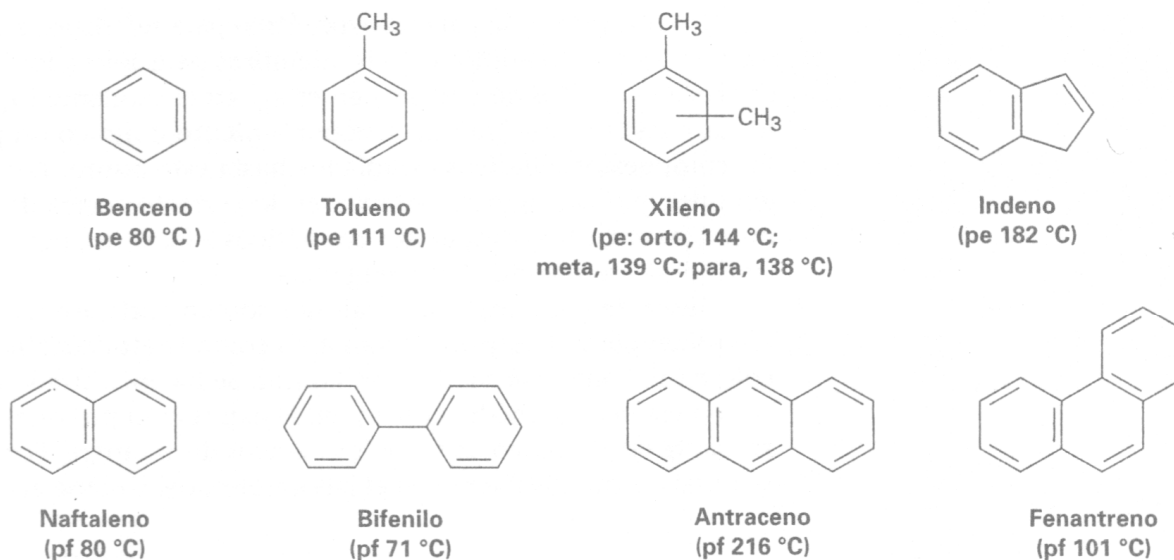
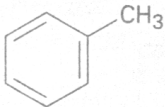
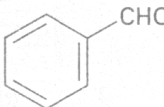
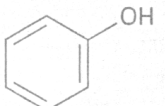
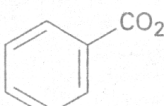
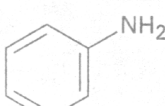
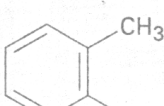
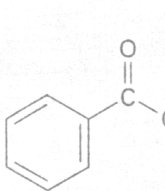
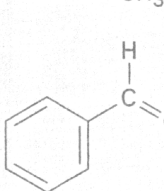


Figura 15.1 Algunos compuestos aromáticos que se encuentran en el alquitrán de hulla.

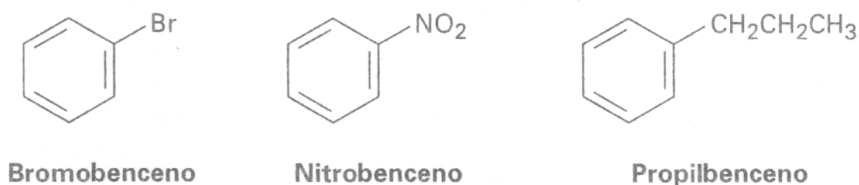
A diferencia del carbón, el petróleo contiene pocos compuestos aromáticos y consiste en gran medida de alcanos (Enfocado a... del capítulo 3). Sin embargo, durante la refinación del petróleo se forman moléculas aromáticas cuando los

alcanos se pasan sobre un catalizador a alrededor de 500 °C bajo presión alta.

Tabla 15.1 Nombres comunes de algunos compuestos aromáticos

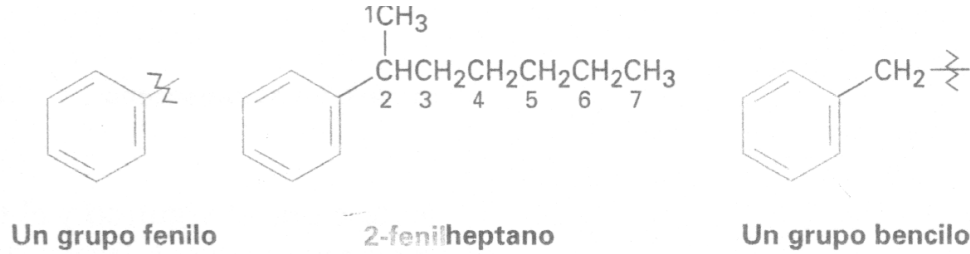
Estructura	Nombre	Estructura	Nombre
	Tolueno (pe 111 °C)		Benzaldehído (pe 178 °C)
	Fenol (pf 43 °C)		Ácido benzoico (pf 122 °C)
	Anilina (pe 184 °C)		orto-xileno (pe 144 °C)
	Acetofenona (pf 21 °C)		Estireno (pe 145 °C)

Los bencenos monosustituidos se nombran sistemáticamente de la misma manera que otros hidrocarburos, con -benceno como nombre principal; por tanto, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br es bromobenceno, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> es nitrobenceno y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> es propilbenceno.

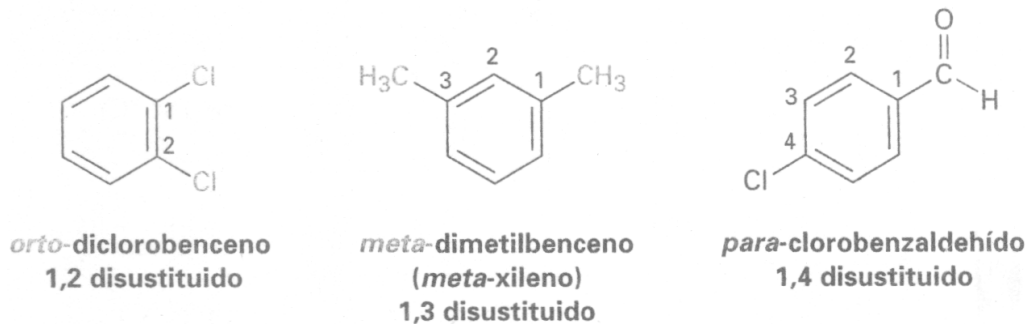


Algunas veces se refiere a los bencenos sustituidos por alquilo como arenos y se nombran de diferentes maneras dependiendo del tamaño del grupo alquilo. Si el sustituyente alquilo es menor que el anillo (seis carbonos o menos), se nombra al areno como un benceno sustituido por alquilo. Si el sustituyente alquilo es mayor que el anillo (siete o más carbonos), se nombra al compuesto como un alcano sustituido por fenilo. El nombre **fenilo**, algunas veces abreviado como Ph o Φ, (del griego fi), se utiliza para la unidad -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> cuando se considera como un sustituyente el anillo de

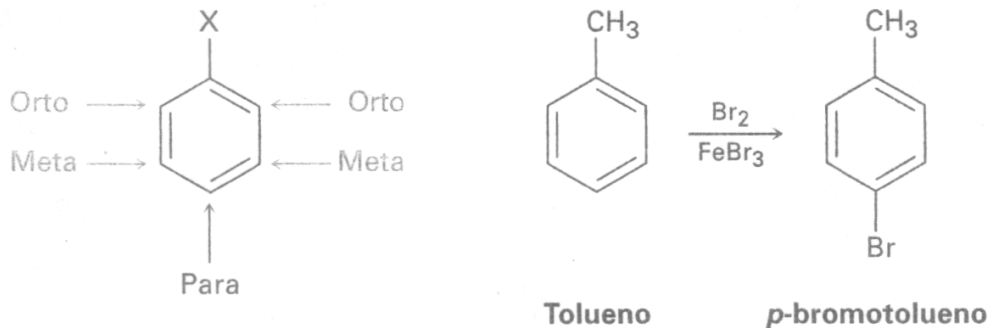
benceno. La palabra se deriva del griego pheno ("llevo la luz"), en conmemoración al descubrimiento del benceno por Michael Faraday en 1825 a partir del residuo aceitoso dejado por el gas alumbrante utilizado en las lámparas en las calles de Londres. Además, se utiliza el nombre bencilo para el grupo  $C_6H_5CH_2$ .



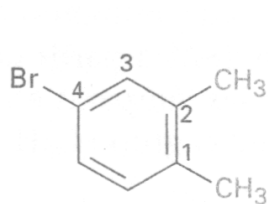
Se nombran a los bencenos disustituídos utilizando uno de los prefijos **orto-(o)**, **meta-(m)**, o **para-(p)**. Un benceno orto-disustituído tiene sus dos sustituyentes en una relación 1,2 en el anillo, un benceno metadisustituído tiene sus dos sustituyentes en una relación 1,3 y un benceno para-disustituído tiene sus dos sustituyentes en una relación 1,4.



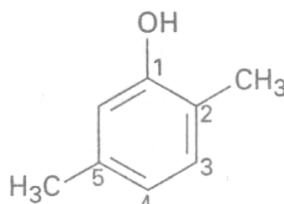
El sistema de nomenclatura orto, meta, para, también es de utilidad cuando se explican las reacciones; por ejemplo, podríamos describir la reacción del bromo con tolueno diciendo, "La reacción ocurre en la posición para" —en otras palabras, en la posición para, respecto al grupo metilo ya presente en el anillo.



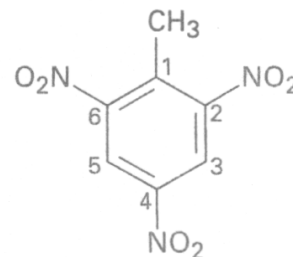
Al igual que con los cicloalcanos (sección 4.1), se nombran a los bencenos con más de dos sustituyentes escogiendo un punto de unión como carbono 1 y numerando los sustituyentes en el anillo de tal manera que el segundo sustituyente tenga un número lo más bajo posible. Si sigue existiendo la ambigüedad, numere de tal manera que el tercero o cuarto sustituyente tenga un número lo más bajo posible, hasta que se encuentre un punto de diferencia. Los sustituyentes se listan alfabéticamente cuando se escribe el nombre.



4-bromo-1,2-dimetilbenceno



2,5-dimetilfenol



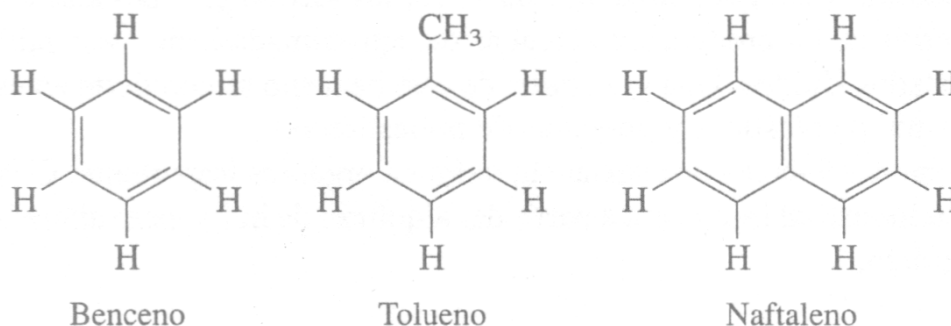
2,4,6-trinitrotolueno (TNT)

Nótese que el segundo y el tercer ejemplos muestran que se utilizan como nombres principales al -fenol y al -tolueno en lugar del -benceno. Cualquiera de los compuestos aromáticos monosustituídos mostrados en la tabla 15.1 pueden servir como un nombre principal, con el sustituyente principal (-OH en el fenol o -CH<sub>3</sub> en el tolueno) unido al C1 en el anillo.

<b>Michael Faraday</b>
<p><b>Michael Faraday</b> (1791-1867) nació en Newington Butts, Surrey, Inglaterra, hijo de un herrero. Aunque recibió poca enseñanza formal, fue uno de los grandes científicos del siglo XIX. En 1812, cuando joven, trabajó como asistente de laboratorio para Sir Humphry Davy en la Royal Institution, y aprendió química como parte de su aprendizaje. En 1820, expresó que sabía tanta química como cualquier otra persona viviente; en 1825, fue director de un laboratorio en la Royal Institution; y en 1833, fue profesor full-time de química. Se le recuerda mejor por su trabajo en electricidad y magnetismo.</p>

## CAPITULO 11

En este capítulo y el siguiente se ampliará la cobertura de los sistemas conjugados para incluir los arenos. Los arenos son hidrocarburos basados en el anillo de benceno como una unidad estructural. Benceno, tolueno y naftaleno, por ejemplo, son arenos.



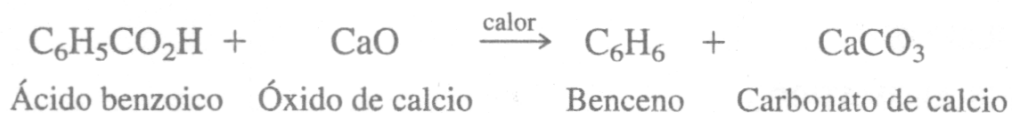
Un factor que hace especial la conjugación en arenos es su naturaleza cíclica. Un sistema conjugado que se cierra sobre sí mismo puede tener propiedades muy diferentes de las de los polienos de cadena abierta. Los arenos también se conocen como **hidrocarburos aromáticos**. Usada en este sentido, la palabra aromático no tiene ninguna relación con el olor sino con los arenos que son mucho más estables de lo que se podría esperar con base en su fórmula como trienos conjugados. El objetivo de este capítulo es comprender el concepto de **aromaticidad**, conocer qué propiedades del benceno y sus derivados reflejan su estabilidad especial y estudiar las razones para ello. En este capítulo también se examina el efecto de un anillo de benceno como sustituyente. En el capítulo siguiente se describen las reacciones que implican al anillo mismo.

Este capítulo inicia con la historia del benceno, su origen y su estructura. Muchos de los términos que se usan, incluyendo el de aromaticidad, son de origen histórico. Se comenzará con el descubrimiento del benceno.

### 11.1 BENCENO

Faraday es mejor conocido en química por sus leyes de la electrólisis, y en física por proponer la relación entre los campos eléctrico y magnético y demostrar el principio de la inducción electromagnética.

En 1825, Michael Faraday aisló un hidrocarburo nuevo del gas de alumbrado, al que llamó "bicarburo de hidrógeno". Nueve años después, Eilhardt Mitscherlich, de la Universidad de Berlín, preparó la misma sustancia calentando ácido benzoico con cal, y encontró que era un hidrocarburo que tenía la fórmula empírica  $C_nH_n$ .



Con el tiempo, debido a su relación con el ácido benzoico, a este hidrocarburo se le nombró bencina, y más tarde benceno, el nombre por el que se conoce en la actualidad.

El ácido benzoico era conocido desde hacía varios cientos de años antes del experimento de Mitscherlich. Cuando se hacen cortes en su tronco, muchos árboles resuman materiales resinosos llamados bálsamos. Algunos de estos bálsamos son muy fragantes, por lo que alguna vez fueron artículos de comercio muy apreciados, en especial cuando los árboles que los producían sólo podían encontrarse en tierras exóticas y lejanas. La resina de benzoína es un bálsamo que se obtiene de un árbol que crece en Java y Sumatra. Benzoína es una palabra derivada de su equivalente en francés benjoin, la cual a su vez proviene de la palabra árabe luban jawi, que significa "incienso de Java". El ácido benzoico en sí es inodoro, pero puede aislarse con facilidad de la resina de benzoína.

Los compuestos relacionados con el benceno se obtuvieron de extractos de plantas similares. Por ejemplo, una resina de olor agradable conocida como bálsamo de tolú se obtuvo de un árbol sudamericano llamado tolú. En la década de 1840 se descubrió que la destilación del bálsamo de tolú formaba un derivado metílico del benceno, el cual, como es lógico, se llamó tolueno.

Aunque el benceno y el tolueno en sí no son compuestos fragantes en particular, sus orígenes en extractos de plantas aromáticas determinaron su clasificación, junto con otros compuestos relacionados con ellos, como hidrocarburos aromáticos. Los alcanos, alquenos y alquinos pertenecen a otra clase, a la de los **hidrocarburos alifáticos**. La palabra alifático proviene del griego alifático (que significa "aceite" o "ungüento") y con ella se nombró a los hidrocarburos que se obtenían por la degradación química de las grasas.

El benceno fue preparado a partir del alquitrán de hulla por August W. von Hofmann en 1845. El alquitrán de hulla fue durante muchos años la fuente principal de benceno para su producción industrial, hasta que, alrededor de 1950, las tecnologías basadas en el petróleo se hicieron competitivas. La producción actual es de, aproximadamente, seis millones de toneladas por año en Estados Unidos. Una gran parte de este benceno se convierte en estireno para su uso en la preparación de plásticos y películas de poliestireno.

El tolueno también es una sustancia química orgánica importante. Como la del benceno, su producción industrial inicial era a partir del alquitrán de hulla, pero ahora la mayor parte proviene del petróleo.





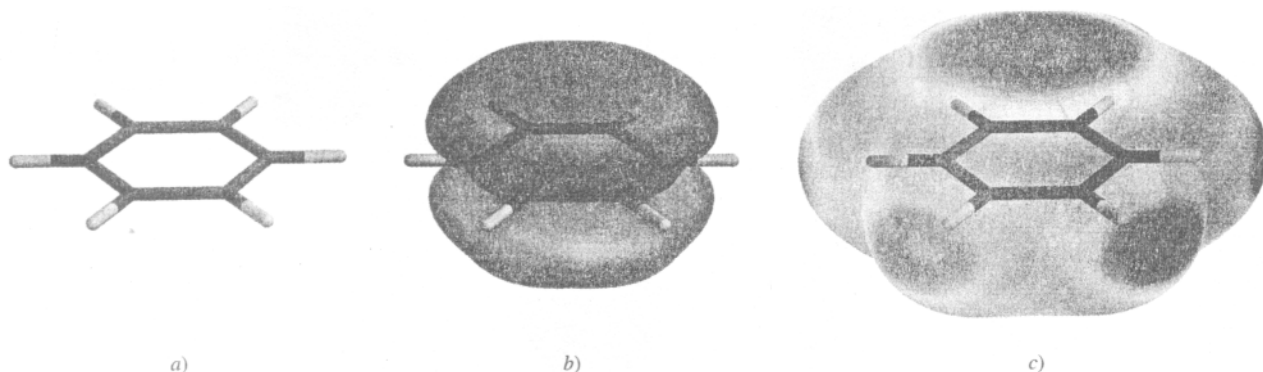












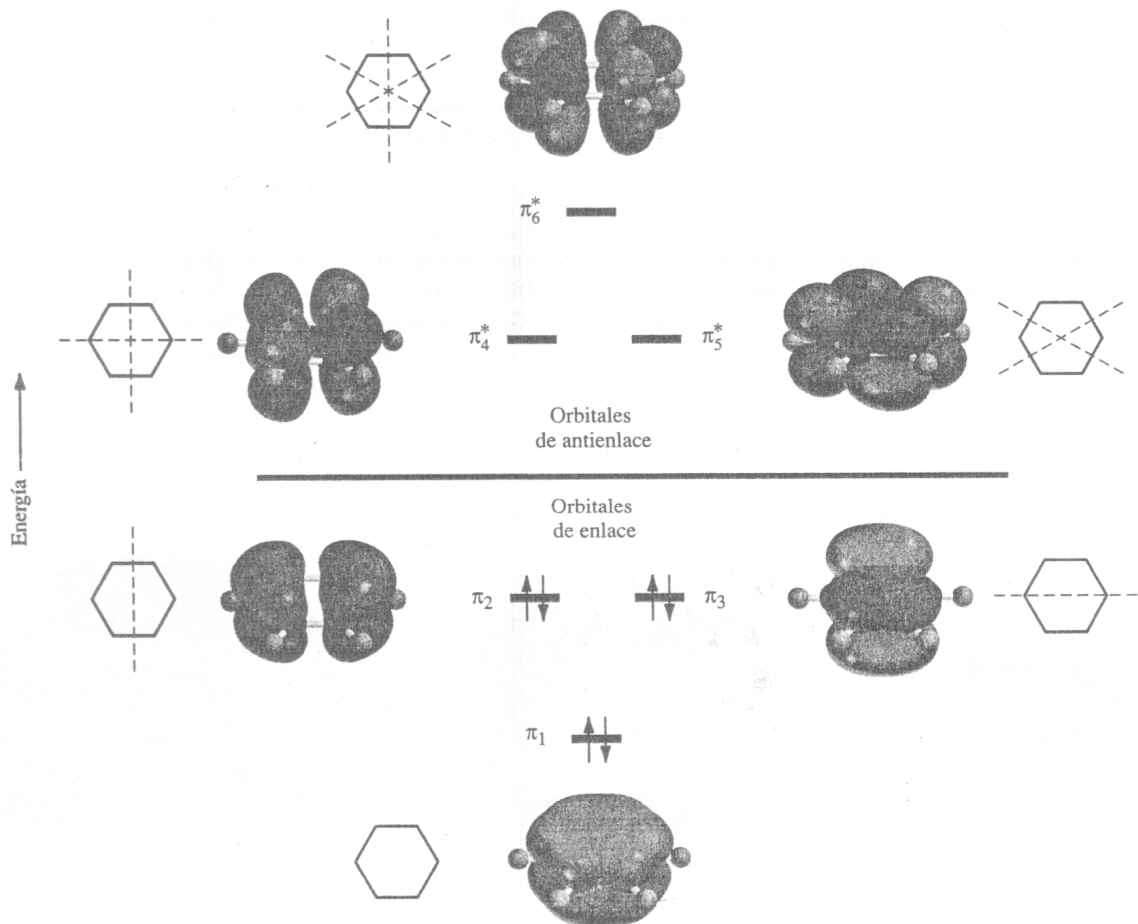
**FIGURA 11.3** a) La estructura de enlaces mostrada en el modelo de tubo del benceno son enlaces  $\sigma$ . b) Cada carbono tiene hibridación  $sp^2$  y tiene un orbital  $2p$  perpendicular a la estructura  $\sigma$ . El traslape de los orbitales  $2p$  genera un sistema  $\pi$  que abarca el anillo entero. c) Mapa del potencial electrostático del benceno. El área roja en el centro corresponde a la región arriba y debajo del plano del anillo donde se concentran los electrones  $\pi$ . (Vea sección a color, p. C-8.)

## 11.6 LOS ORBITALES MOLECULARES $\pi$ DEL BENCENO

El dibujo del benceno como una estructura plana de enlaces  $\sigma$  con seis electrones en un orbital deslocalizado es útil, pero superficial. Seis electrones no pueden ocupar en forma simultánea cualquier orbital, sea un orbital atómico o un orbital molecular. Se puede arreglar esto con la visión de orbitales moleculares, más preciso, que se muestra en la figura 11.4. Se aprendió en la sección 2.4 que cuando los orbitales atómicos (OA) se combinan para formar orbitales moleculares (OM), el número final de OM debe ser igual al número original de OA. Por tanto, los seis OA  $2p$  de seis carbonos con hibridación  $sp^2$  se combinan para formar seis OM  $\pi$  del benceno.

Los orbitales en la figura 11.4 están ordenados de acuerdo con su energía creciente. Tres orbitales son de enlace; tres son de antienlace. Cada uno de los tres OM de enlace contiene dos electrones, lo que explica los seis electrones  $1T$  del benceno. No hay electrones en los OM de antienlace del benceno. Se dice que el benceno tiene una configuración electrónica  $\pi$  de **capa completa**.

En la figura 11.4 también se muestra el traslape de los orbitales y las propiedades nodales de los OM del benceno. Se recordará que una función de onda cambia de signo al pasar por un plano nodal y es cero en el nodo (sección 1.1). Todas las interacciones orbitales en el orbital de menor energía  $\pi_1$  son de enlace; por consiguiente,  $\pi_1$  no tiene nodos. Los otros dos orbitales de enlace  $\pi_2$  y  $\pi_3$  tienen un plano nodal cada uno. Los primeros dos orbitales de antienlace  $\pi^*_4$  y  $\pi^*_5$  tienen dos planos nodales cada uno. El orbital de mayor energía  $\pi^*_6$  tiene tres planos nodales. Todos los orbitales  $p$  adyacentes están fuera de fase entre sí en  $\pi^*_6$ ; todas las interacciones son de antienlace.



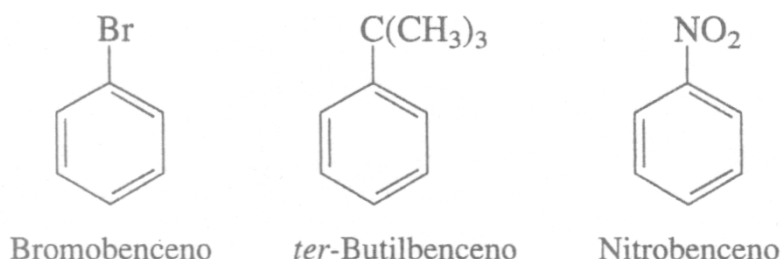
**FIGURA 11.4** Orbitales moleculares  $\pi$  del benceno ordenados de acuerdo con su energía creciente y mostrando las superficies nodales. Los seis electrones  $\pi$  del benceno ocupan los tres orbitales de menor energía, todos los cuales son de enlace.

El patrón de energía de los orbitales es diferente para el benceno de lo que sería si los seis electrones ir estuvieran confinados en tres enlaces dobles sin interacción. La deslocalización proporcionada por la conjugación cíclica en el benceno causa que sus electrones  $\pi$  se mantengan unidos con más fuerza de lo que estarían en ausencia de conjugación cíclica. El enlace más fuerte de sus electrones  $\pi$  es el factor más responsable de la estabilidad especial del benceno: la aromaticidad.

Más adelante en este capítulo se estudiarán los criterios para la aromaticidad con más detalle, para conocer cómo se aplican a los polienos cíclicos de anillo de tamaños diferentes. En las siguientes secciones se introduce la química de compuestos que contienen un anillo de benceno como una unidad estructural. Se comenzará con la forma en que se nombran.

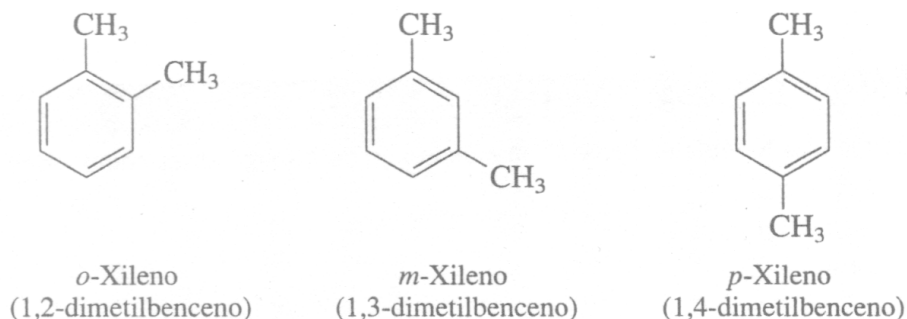
## 11.7 DERIVADOS SUSTITUIDOS DEL BENCENO Y SU NOMENCLATURA

Todos los compuestos que contienen un anillo de benceno son aromáticos, y los derivados sustituidos del benceno forman la clase más grande de compuestos aromáticos. Muchos de esos compuestos se nombran al poner el nombre del sustituyente como prefijo de benceno.



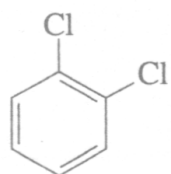
Muchos derivados monosustituidos simples del benceno tienen nombres comunes que se han conservado en el sistema de la IUPAC. En la tabla 11.1 se listan algunos de los más importantes.

Los derivados dimetilados del benceno se llaman xilenos. Hay tres isómeros del xileno, los derivados sustituidos orto (o)-, meta (m)- y para (p)-.

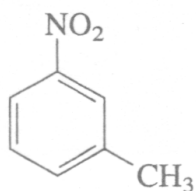


El prefijo orto significa un anillo de benceno 1,2-disustituido; meta significa 1,3-disustituido, y para significa 1,4-disustituido. Los prefijos o, m y p pueden usarse cuando una sustancia es nombrada como un derivado del benceno o cuando se usa un nombre base específico (como acetofenona). Por ejemplo,

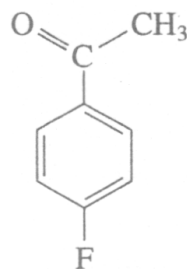




*o*-Diclorobenceno  
(1,2-diclorobenceno)



*m*-Nitrotolueno  
(3-nitrotolueno)



*p*-Fluoroacetofenona  
(4-fluoroacetofenona)

**TABLA 11.1**

Nombres de algunos derivados del benceno encontrados con frecuencia

Estructura	Nombre sistemático	Nombre común*
	Bencenocarbaldehído	Benzaldehído
	Ácido bencenocarboxílico	Ácido benzoico
	Vinilbenceno	Estireno
	Fenil metil cetona	Acetofenona
	Bencenol	Fenol
	Metoxibenceno	Anisol
	Bencenammina	Anilina

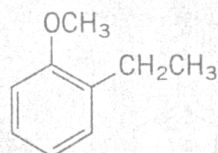
\*Estos nombres comunes son aceptables en la nomenclatura de la IUPAC y son los que se usarán en este texto.

**PROBLEMA 11.3**

Escriba una fórmula estructural para cada uno de los siguientes compuestos:

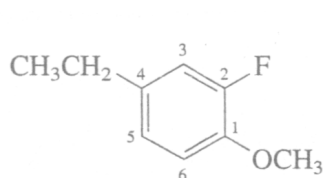
- a) *o*-Etilanisol
- b) *m*-Cloroestireno
- c) *p*-Nitroanilina

**SOLUCIÓN MUESTRA** a) El compuesto base en el *o*-etilanisol es el anisol. El anisol, como se muestra en la tabla 11.1, tiene un sustituyente metoxi (CH<sub>3</sub>O—) en el anillo de benceno. El grupo etilo en el *o*-etilanisol está unido al carbono adyacente al que lleva el sustituyente metoxi.

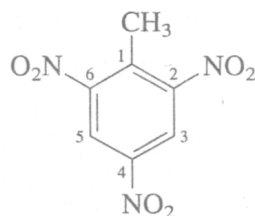


*o*-Etilanisol

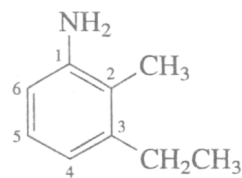
Los prefijos *o*, *m* y *p* no se usan cuando tres o más sustituyentes están presentes en el benceno; en su lugar deben usarse localizadores numéricos.



4-Etil-2-fluoroanisol



2,4,6-Trinitrotolueno



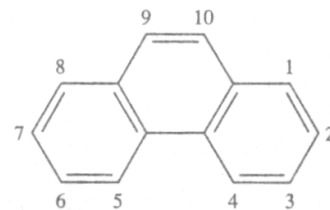
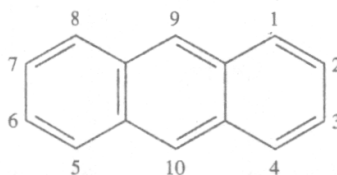
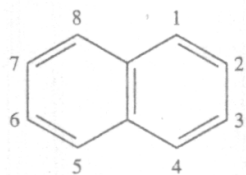
3-Etil-2-metilanilina

En estos ejemplos, el nombre base del derivado del benceno determina el carbono en el que comienza la numeración: el anisol tiene su grupo metoxi en C-1, el tolueno tiene su grupo metilo en C-1 y la anilina tiene su grupo amino en C-1. La dirección de la numeración se elige de manera de dar a la siguiente posición sustituida el número menor sin tomar en consideración cuál sea el sustituyente. *El orden de aparición de los sustituyentes en el nombre es alfabético.* Cuando ningún nombre base simple, aparte del benceno, es apropiado, las posiciones son numeradas a modo de asignar el localizador más bajo en el primer punto de diferencia. Por tanto, cada uno de los siguientes ejemplos es nombrado como un derivado 1,2,4-trisustituido del benceno, y no como un 1,3,4-derivado:

La regla del “primer punto de diferencia” se introdujo en la sección 2.14.



dos anillos) y sus dos anillos bencénicos comparten un lado común. El antraceno y el fenantreno son hidrocarburos tricíclicos aromáticos. El antraceno tiene tres anillos fusionados en un modo "lineal"; una fusión "angular" caracteriza al fenantreno. Las fórmulas estructurales del naftaleno, antraceno y fenantreno se muestran junto con el sistema de numeración usado para nombrar a sus derivados sustituidos:



Areno:

Naftaleno

Antraceno

Fenantreno

Energía de resonancia:

255 kJ/mol  
(61 kcal/mol)

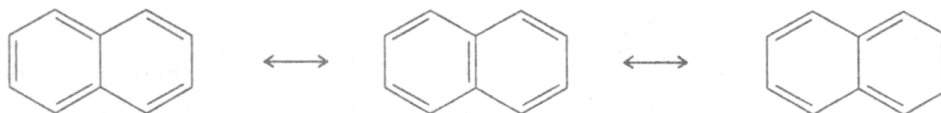
347 kJ/mol  
(83 kcal/mol)

381 kJ/mol  
(91 kcal/mol)

### PROBLEMA 11 .4

Cuántos derivados monoclorados del antraceno son posibles? Escriba sus fórmulas estructurales y dé sus nombres de la IUPAC

En general, la estructura de resonancia más estable para un hidrocarburo policíclico aromático es la que tiene el mayor número de anillos que corresponden a las fórmulas de Kekulé para el benceno. El naftaleno es un ejemplo bastante típico:



Forma de resonancia más estable: contribuyente principal

Sólo el anillo izquierdo corresponde al benceno de Kekulé.

Ambos anillos corresponden al benceno de Kekulé.

Sólo el anillo derecho corresponde al benceno de Kekulé.

Observe que el antraceno no puede representarse por una estructura de Lewis única, en la que los tres anillos correspondan a la fórmula de Kekulé del benceno, pero el fenantreno sí se puede representar.

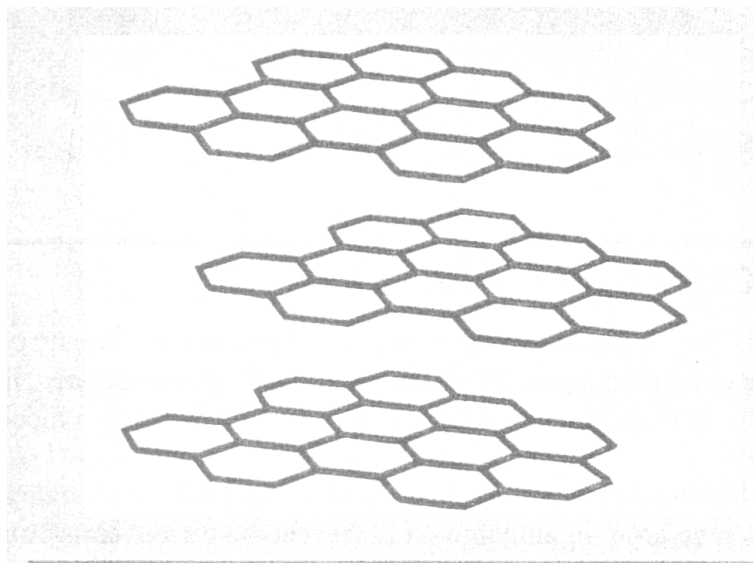


---

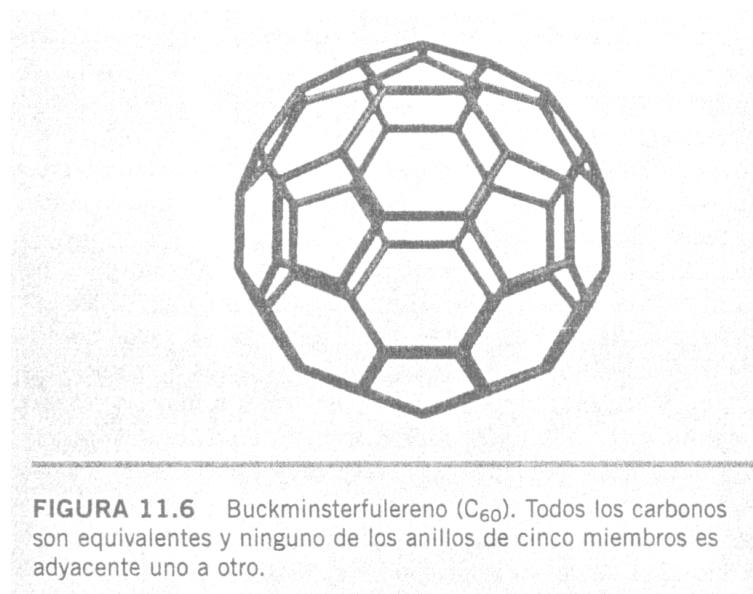
## CUMULOS DE CARBONO, FULLERENOS Y NANOTUBOS

El premio Nobel de Química de 1996 fue otorgado a los profesores Harold W. Kroto (Universidad de Sussex), Robert F. Curl y Richard E. Smalley (ambos de la Universidad Rice) por su trabajo innovador que implicaba carbono elemental y que abrió un área nueva de la química. Su trabajo comenzó cuando Kroto se preguntó si los poliacetilenos del tipo  $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}\equiv\text{CH}$  podrían estar presentes en el espacio interestelar y realizó algunos experimentos para probar esta idea mientras visitaba a Curl y Smalley en Rice, en la primavera de 1984. Smalley había desarrollado un método para la evaporación de metales inducida por láser a presión muy baja, y fue capaz de medir los pesos moleculares de los diversos cúmulos de átomos producidos. Kroto, Curl y Smalley pensaron que al aplicar esta técnica al grafito (figura 11.5), el carbono vaporizado producido podría ser similar al producido por una estrella rica en carbono.

Cuando llevaron a cabo el experimento en el otoño de 1985, Kroto, Curl y Smalley encontraron que bajo ciertas condiciones una especie con una fórmula molecular de  $\text{C}_{60}$  estaba presente en cantidades mucho mayores que cualquier otra. Al especular sobre lo que podría ser  $\text{C}_{60}$ , concluyeron que su estructura más probable era el cúmulo esférico de átomos de carbono mostrados en la figura 11.6 y sugirieron que se llamara buckminsterfulereno debido a su semejanza con los domos geodésicos popularizados por el arquitecto e inventor estadounidense R. Buckminster Fuller. (Con frecuencia, también se conoce como "buckybalón".) Otros cúmulos de carbono, algunos más grandes que  $\text{C}_{60}$  y algunos menores, también se formaron en el experimento; el término general fulereno se refiere a esos cúmulos de carbono.



**FIGURA 11.5** El grafito es una forma de carbono elemental compuesto por láminas paralelas de anillos de tipo bencénico fusionados.



**FIGURA 11.6** Buckminsterfulereno ( $C_{60}$ ). Todos los carbonos son equivalentes y ninguno de los anillos de cinco miembros es adyacente uno a otro.

Todos los átomos de carbono en el buckminsterfulereno son equivalentes y tienen hibridación  $sp^2$ ; cada uno pertenece de manera simultánea a un anillo de cinco miembros y a dos anillos de seis miembros tipo benceno. La tensión causada por la distorsión de los anillos por coplanaridad está distribuida por igual entre todos los carbonos.

La confirmación de su estructura requirió aislar suficiente  $C_{60}$  para aplicar técnicas modernas de determinación de la estructura. Un salto cuántico en la investigación del fullereno se dio en 1990, cuando un equipo dirigido por Wolfgang Krätschmer, del

Instituto Max Planck para Física Nuclear en Heidelberg, y Donald Huffman de la Universidad de Arizona, preparó con éxito buckminsterfulereno en cantidades suficientes para su aislamiento, purificación y estudio detallado.



### 4.6.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

Se trata de una familia particular de hidrocarburos correspondiente a compuestos que contienen un cierto número de anillos bencénicos condensados a través de dos o más átomos de carbono. Debido a su estructura singular, origen y comportamiento ambiental característico, se ha decidido estudiarlos de forma diferenciada del conjunto de hidrocarburos. Es un grupo de contaminantes cuyo estudio se ha incrementado en las últimas décadas, por la certificación del carácter cancerígeno de diversos compuestos de la familia.

La evidencia directa de que algunos HAPs son responsables de actuar como agentes cancerígenos se produjo ya en la década de los años treinta y desde entonces se han comprobado propiedades similares en otros HAPs.

#### A) Estructura y propiedades

Como ya se ha comentado, son compuestos con un número variable de anillos bencénicos condensados; el naftaleno (dos anillos) se considera el compuesto más sencillo y el coroneno (siete anillos), el de mayor número de anillos condensados dentro de los HAPs de importancia medioambiental. Hay algunos que contienen también anillos de cinco eslabones en su estructura, como los fluorantenos.

Aunque el número posible de HAPs es enorme, hay una serie de miembros de la familia que aparecen en el ambiente de forma más generalizada. Una muestra de los HAPs de importancia medioambiental más frecuentes y algunas de sus propiedades importantes en relación a su comportamiento en las aguas se recogen en la Tabla 4.13. En la Figura 4.10 se indican las estructuras químicas desarrolladas de estos compuestos.

TABLA 4.13. Algunos HAPs de importancia mediambiental y sus propiedades.

Compuesto	Fórmula molecular (Pm)	Solubilidad en Agua (ppm), 25°C	Presión de vapor (kPa) a 25°C	T de ebullición (°C)	Toxicidad relativa
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178,2)	0,07	1,9·10 <sup>-4</sup>	342	No conocida
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (178,2)	1,29	6,8·10 <sup>-4</sup>	340	No conocida
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202,2)	0,26	1,9·10 <sup>-3</sup>	384	Nula
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202,2)	0,135	2,5·10 <sup>-6</sup>	404	Nula
Benzo(a)antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> (228,3)	9,4·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-8</sup>	438	Débil
Benzo(a)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252,3)	1,2·10 <sup>-3</sup>	5,6·10 <sup>-9</sup>	495	Fuerte
Perileno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252,3)	4,01·10 <sup>-5</sup>		503	Nula
Benzo(b)fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252,3)	–			Moderada
Benzo(g,h,i)perileno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> (276,3)	7·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-10</sup>		Nula

Son compuestos sólidos en condiciones ambientales, con puntos de fusión superiores a 100°C (salvo los menores de la serie naftaleno y acenafteno). Los compuestos reseñados son los correspondientes a las estructuras básicas de HAPs, existiendo también los compuestos derivados de los mismos, bien con grupos alquil sustituyentes o con otros grupos funcionales.

Como se puede observar, se trata de compuestos de muy baja solubilidad en agua, a la vez que elevada en disolventes orgánicos no polares, lo que les configura como compuestos típicamente microcontaminantes orgánicos y con capacidad bioacumulativa. Por lo general, un incremento en el peso molecular y en el número de anillos en su estructura disminuyen la solubilidad en agua y su volatilidad. La toxicidad más elevada de los compuestos de la serie es la del benzopireno, por lo que muchas veces es esta sustancia la que se mide en emisiones o en concentración en el agua.

**B) Origen y fuentes**

La combustión de hidrocarburos a temperaturas relativamente elevadas (superiores a 500°C) y con insuficiente oxígeno para combustión completa, son condiciones propicias para la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El proceso transcurre a través de la formación de radicales libres, producidos por ruptura de enlaces C-C y C-H, que reaccionan entre sí.

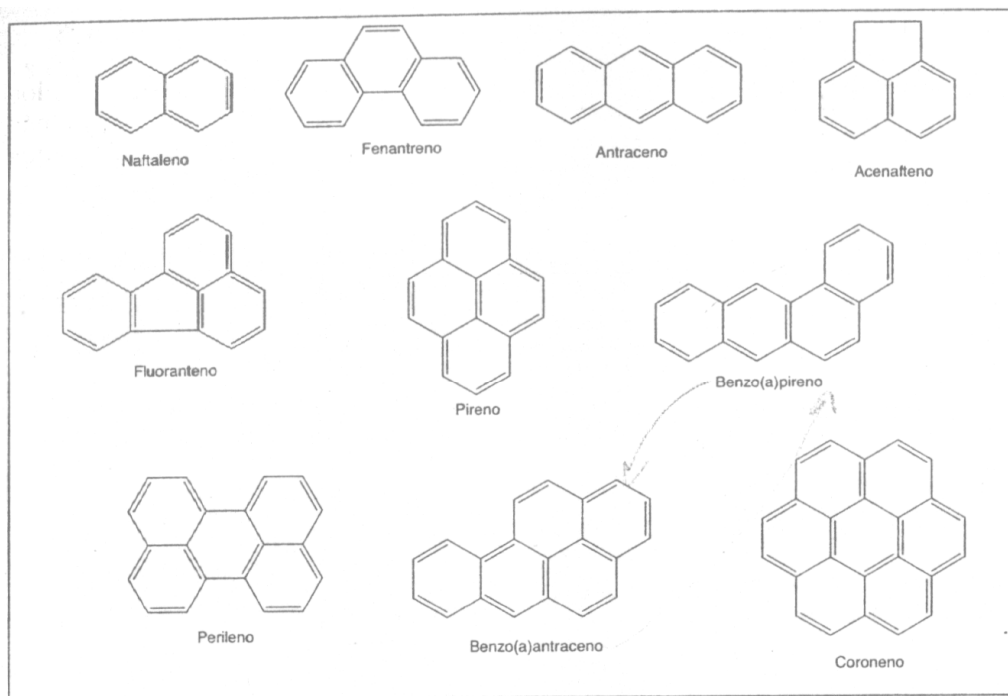


FIGURA 4.10.







