

HIDROCARBUROS: UN FRUCTÍFERO SUSTRATO DIDÁCTICO EN QUÍMICA ORGÁNICA

Carlos Seoane

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha. 13071 Ciudad Real.

«We wonder if the blend of rigorous theory and factual chemistry in modern courses hasn't become just a little rich in the former to be compatible with the maturity and experience of undergraduates»

*W.T. Lippincot
Journal of Chemical Education (1980), 57, 35*

INTRODUCCIÓN

El planteamiento de un curso de Química Orgánica basado en una clasificación funcional (en contraposición con una ordenación mecanística), ha de iniciarse con un grupo de temas y conceptos básicos (estructurales, mecanísticos, de nomenclatura) cuyo enfoque ha sido previamente discutido (Seoane, 1989). Son estos conceptos los que han de servir de apoyo para el estudio de las distintas familias de compuestos orgánicos: la tan odiada como imprescindible Química Orgánica descriptiva.

Aunque son muchas las opciones posibles a la hora de ordenar los compuestos orgánicos para su explicación, parece razonable adoptar una secuencia creciente de complejidad estructural. Los hidrocarburos resultan entonces obvios candidatos para abrir fuego. Mas no es justo considerarlos meros «entremeses» en el banquete de la Química Orgánica.

Muy al contrario, los hidrocarburos pueden ofrecer una gran utilidad didáctica, más allá de su propio interés intrínseco, por otra parte nada desdeñable y de gran riqueza factual. Pueden hacer de su explicación una tarea tan gratificante para el profesor como formativa para el alumno.

HIDROCARBUROS ACÍCLICOS: ALCANOS

La química de los hidrocarburos se comienza por los alcanos en razón de su simplicidad estructural. Es cierto que algunas reacciones de las parafinas son de considerable complejidad y cabría postponer su estudio, como hace la obra de Allinger (1978) por ejemplo, hasta un punto más avanzado del programa. No obstante habiendo hecho ya una presentación previa de los conceptos meca-

nísticos, es perfectamente posible su estudio aquí, lo que permite dotar al estudio de los alcanos de la necesaria unidad. Por otra parte, sobre los alcanos pueden introducirse ideas importantes, como la relación estructural-propiedades físicas y el análisis conformacional. A partir de este momento no debe ya hurtarse al alumno el carácter tridimensional de la Química Orgánica. Deben utilizarse con frecuencia representaciones en perspectiva y modelos moleculares, incluso cuando no sean estrictamente imprescindibles, para obligarnos a recordar que manejamos entes tridimensionales. Las reacciones de los alcanos, especialmente las de sustitución por vía radical, ocupan una segunda parte que, conocidos previamente los intermedios de reacción, resulta asequible para el alumno (Scala, 1972). Por otra parte, el estudio detenido de la halogenación de los alcanos tiene ciertas ventajas en su papel de primera reacción orgánica frente al alumno. Al tratarse de un proceso en fase gaseosa, se evita la complicación de un disolvente y puede hacerse un estudio más directo de los intermedios y los estados de transición. Los parámetros energéticos pueden así tratarse con mayor rigor, pero también claridad, para el estudiante que comienza. El concepto de reactividad *versus* selectividad, para la que la comparación de los distintos halógenos es muy adecuada, permite dejar ya sentada la interrelación entre el crecimiento de la reactividad y el decrecimiento de la selectividad.

Recientes resultados, no obstante, han puesto de manifiesto la limitación de este principio, tenido como aplicación universal en Química Orgánica (Mayr, 1986). Si en el tema se incluyen también las reacciones iónicas de los alcanos, como la isomerización, la química de los alcanos puede ser un excelente vehículo sobre el que introducir un conjunto de conceptos importantes que habrán de ser muy útiles en lo sucesivo. En contrapartida, se corre el riesgo de producir en el alumno la impresión

de que los alcanos reaccionan con facilidad. Por eso es necesario recalcar las condiciones drásticas en las que los alcanos reaccionan. En ello, naturalmente, se incluye también la reacción, tan importante económicamente, de oxidación y combustión. Sólo así podrá el alumno comprender, en el estudio de los grupos funcionales, el carácter inerte de las cadenas hidrocarbonadas en contraposición con el grupo funcional. Aunque esta idea conserva todo su valor, podemos indicar aquí que se han desarrollado algunas reacciones de alcanos en condiciones muy suaves. Ciertos complejos de metales preciosos, iridio en especial, son capaces de adicionarse oxidativamente a enlaces C-H de alcalinos sencillos, en disolución y a temperatura ambiente (Bergman, 1982).

Alguna mayor dificultad presenta, inevitablemente, la explicación de los métodos de preparación de alcanos. El alumno desconoce tanto los productos de partida como las reacciones empleadas y es necesario limitarse a su mera exposición descriptiva. Aún en esto puede encontrarse una faceta positiva, cual es una pronta introducción a una variedad de moléculas orgánicas. Ya más adelante se tendrá ocasión de ir racionalizando estos procesos. Deben aquí incluirse también los procedimientos de aislamiento de hidrocarburos a partir de fuentes naturales, con una mención de los métodos de preparación industrial: los procesos Bergius y Fischer-Tropsch, cuya evolución histórica ha ido paralela a los avatares políticos y económicos del mundo. Tras su auge en Alemania durante la guerra mundial, debido a la carencia de combustibles, la abundante disponibilidad de hidrocarburos de origen petroquímico en años posteriores hizo que perdieran interés, recuperando de nuevo a causa de la crisis petrolífera de los años setenta (Deluzarche, 1977). Actualmente, las circunstancias vuelven a favorecer los combustibles petroquímicos y solo Sudáfrica parece sintetizar industrialmente

combustibles hidrocarbonados en su ambicioso proyecto *Sasol*.

HIDROCARBUROS INSATURADOS

Los hidrocarburos insaturados se estudian en un grupo de temas dedicados a alquenos y alquinos. De los aspectos estructurales, es la isomería Z-E lo que requiere mayor atención. Con frecuencia el alumno no capta la importancia que esta diferencia mínima entre dos isómeros puede significar y es bueno presentar evidencia de la relevancia que esta estereometría de los alquenos puede tener, especialmente en el ámbito biológico. Dos ejemplos útiles en este sentido: la inactividad de uno de los isómeros frente a la actividad del otro en las feromonas de insectos y la isomerización Z-E del retinal en el proceso químico de la visión humana (Zurer, 1983).

Sobre la discusión estructural del doble enlace se apoyará el estudio de su reactividad general y su concreción en las distintas reacciones de adición, a las que va a aludirse por primera vez en el curso. Es precisa aquí una discusión mecanística detallada de la adición electrófila, centrada inicialmente en la adición de hidrácidos y halógenos. En la adición de hidrácidos, la reacción se limita a cloruro y bromuro de hidrógeno. No obstante, puede indicarse la posibilidad, poco conocida, de lograr la incorporación de fluoruro de hidrógeno al doble enlace olefínico de modo indirecto: (Grady, 1971).

El alumno se familiarizará así con el manejo de los carbocationes como intermedios,

la importancia de sus estabilidades relativas de cara a la regioselectividad y la posibilidad de transposiciones como consecuencia de la intervención de iones carbonio. Por lo que respecta a la hidrogenación, no debe ya limitarse a la hidrogenación heterogénea. La creciente importancia de la hidrogenación en fase homogénea con catalizadores organometálicos, como el catalizador Wilkinson, aconseja ya su inclusión en las explicaciones de un curso general de Química Orgánica, tal como parece ser la tendencia en algunos textos actuales. Más recientemente, se ha descrito incluso un catalizador de rodio soluble en medio acuoso que permite hidrogenaciones de olefinas en condiciones extremadamente suaves (Patin, 1987).

Aun sin caer en la exageración de algún investigador de la química orgánica del boro,

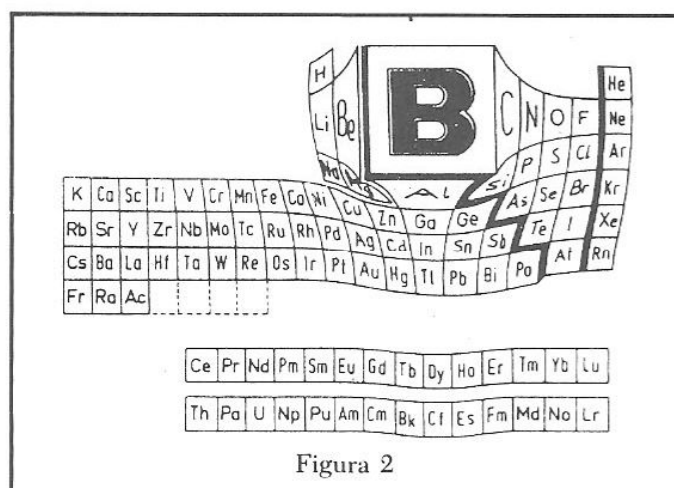


Figura 2

el 9-BBN, un dialquiborano cíclico ya hoy comercial, actúa como agente de hidroboración cristalino y establece que permite manejar la reacción de hidroboración con mucha mayor facilidad y sin los riesgos y complicaciones ex-

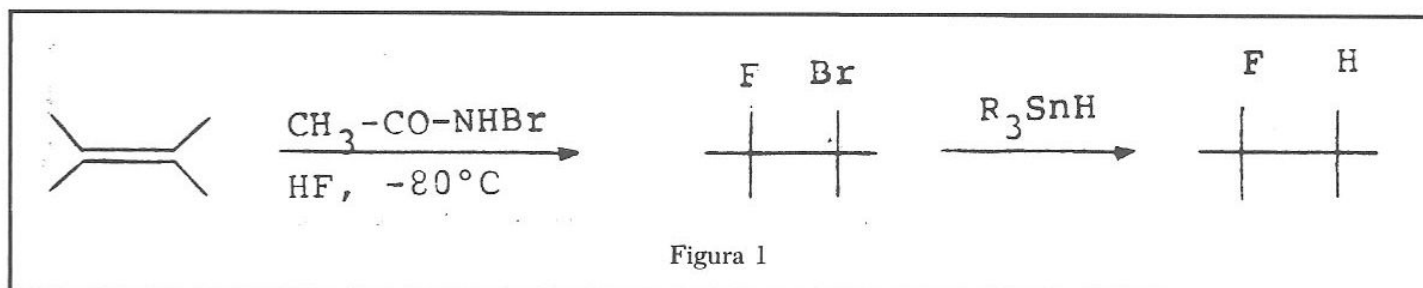


Figura 1

perimentales características del manejo del di-borano en el laboratorio (Knights y Brown, 1968), a las olefinas, así como las reacciones a que los organoboranos dan lugar.

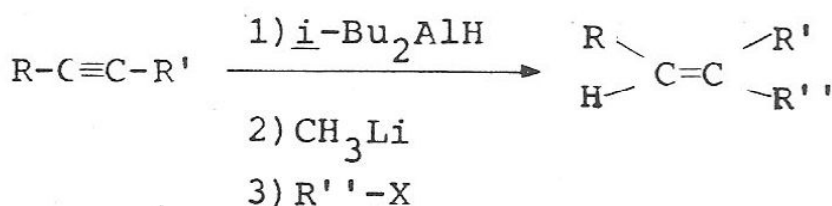
Las ideas anteriores sobre la química del doble enlace encontrarán aplicación, generalizadas a la adición conjugada, en el estudio de los dienos. Se introduce también en ellos, como tipo muy importante de reacción, la reacción de Diels-Alder, que recibirá en este momento del curso, un enfoque preliminar, pues habrás mas adelante ocasión de examinarla en detalle, tanto en su vertiente sintética como teórica.

Se observa en la actualidad una tendencia de los textos generales (Streitweiser y Heathcockk, 1986) hacia la inclusión, en algún punto de la enseñanza orgánica básica, de una pequeña introducción a la reactividad mediante la teoría de los orbitales frontera- rizados (Fleming, 1978).

Las reacciones de cicloadición de Diels-Alder, mediante una interpretación simplificada, pueden ser un punto de arranque adecuado sobre el que apoyar una generalización, siempre elemental, de la posterior interpretación por orbitales frontera- rizados de algunas reacciones iónicas y radicalarias.

El estudio de los alquinos completa los hidrocarburos insaturados alifáticos. Desde su amplio desarrollo por Rieppe en los años cuarenta, la química de los alquinos ha constituido un cuerpo de doctrina bastante estable a nivel docente. Hay, sin embargo, algunas reacciones menos clásicas que no deben dejar de introducirse, como la hidroboración (Brown, 1980) del triple enlace o la alquilación reductora, fácil de relacionar, en el plano didáctico, con la reducción de alquinos a alquenos cis, los trialquilalumnios permiten lograr la alquilación reductora de modo estereoespecífico: (Eisch y Damaseritz, 1978).

Figura 3



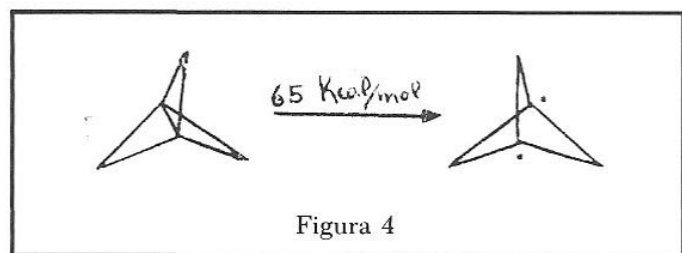
Es frecuente incluir en cada una de las lecciones anteriores las reacciones de polimerización de alquenos y dienos. Sin embargo, consideramos preferible reunir las polimerizaciones de los distintos compuestos insaturados en un grupo homogéneo. La entidad e importancia de la química macromolecular puede así transmitirse al alumno como una idea unitaria, haciendonos eco de las palabras de Todd, para quien «*el desarrollo de la polimerización es quizá lo mas grande que ha hecho la Química*». El concepto de macromolécula, los procesos de polimerización, las propiedades y aplicaciones de los polímeros sintéticos y su creciente importancia técnica (De

Launier, 1985) incluso en nuevos campos, como los polímeros conductores (Roncalli y Garnier, 1986) abren enormes perspectivas. Es esto suficiente para servir de motivación al alumno, pero dos datos pueden añadirse: El primero, el papel histórico del polietileno como «vencedor de la Batalla de Inglaterra» en la segunda Guerra Mundial, al haber permitido a los ingleses, gracias a su excelente capacidad aislante, el desarrollo de los sistemas de radar que permitieron a los legendarios «pocos» pilotos de la RAF contener a la fuerza aérea alemana. En segundo lugar, el problema de la contaminación ambiental que resulta de la excesiva resistencia química de

muchos plásticos y su permanencia en el ambiente. Primo Levi (1988) supo expresarlo así: «Claro que (el polietileno) es también demasiado incorruptible y no en vano el mismísimo Padre Eterno, a pesar de ser maestro en polimerizaciones, se abstuvo de patentarlo. A El, las cosas incorruptibles no le gustan».

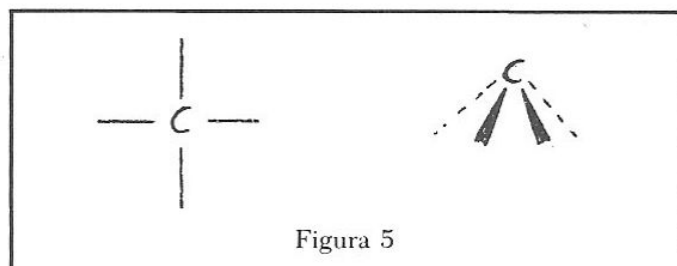
HIDROCARBUROS ALICÍCLICOS: CICLOALCANOS

Como primer tipo de compuestos orgánicos cíclicos, los cicloalcanos se sitúan inmediatamente a continuación y se prestan a un interesante y formativo estudio conformacional y configuracional en un tema que, en lo que a reacciones respecta, se centra fundamentalmente en las reacciones de adición a ciclos pequeños tensos. Aunque la tensión de los ciclos pequeños es responsable de su inestabilidad, es curioso constatar que un impedimento para el proceso de apertura puede inhibir la inestabilidad. Así ocurre en el triciclo (1.1.1.0) pentano que, a pesar de su gran tensión, resulta sorprendentemente estable, pues las posibles vías para su apertura térmica apenas alivian la tensión (Wiberg, 1982).



En el ámbito estructural, ha de considerarse, sobre todo el análisis conformacional (Eliel, 1975) de ciclohexanos, con una breve mención a los sistemas policíclicos, incluidos los espiránicos, y su nomenclatura (Moyano, A. et al. 1982) ya que probablemente no volverán a mencionarse en un curso general. De

la consideración estructural resultará, con toda naturalidad, la idea de la tensión en los ciclos pequeños que representan el primer encuentro con carbonos saturados cuyos ángulos de enlace se desvían significativamente del valor tetraédrico. La geometría tetraédrica del carbono se identifica con el átomo de carbono saturado y así conviene a nivel didáctico, incluso con las matizaciones que aquí introducen los ciclos tensos. Ahora bien, ya con un mayor alcance y dirigido al profesor, puede indicarse que esta asociación va encontrando importantes limitaciones. Algunas moléculas, como los propelanos, presentan requerimientos geométricos tan drásticos que algunos de sus carbonos saturados llegan a alcanzar geometrías casi o totalmente planas e incluso piramidales:



Aparte de su enorme interés estructural, tales carbonos saturados son considerablemente reactivos, en especial frente a los electrófilos (Majerski, 1987).

El estudio de los cicloalcanos brinda también la ocasión de realizar algunas consideraciones generales sobre la síntesis de sistemas cíclicos. Pueden centrarse en una breve revisión de la reacción de Diels-Alder y en las dificultades que surgen en la ciclación de compuestos α , ω -difuncionalizados en relación con el tamaño del anillo y el modo de salvarlas mediante el empleo de las técnicas de alta dilución. En un tratamiento algo más elevado tendría incluso cabida la mención de las reglas de Baldwin (Baldwin, 1976) para la predicción de la facilidad en ataques intramoleculares que conducen a sistemas cíclicos en

función del tamaño del anillo y de la naturaleza de la reacción empleada.

EL BENCENO Y LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

La introducción de los hidrocarburos aromáticos inmediatamente después de los cicloalcanos permite evitar la separación de la química aromática de la alifática en el estudio sucesivo de las diferentes series homólogas funcionalizadas. Creemos beneficioso el estudio conjunto de las series alifática y aromática. Por una parte, pone de manifiesto la fundamental unidad reactiva de cada grupo funcional; por otra, en aquellos casos en que la naturaleza alifática o aromática del radical tiene influencia notable sobre el comportamiento químico de una función (alcoholes frente a fenoles, por ejemplo), la presentación simultánea y comparativa de las similitudes y diferencias entre ambas series es sumamente ilustrativa sobre la interacción radical-grupo funcional. No es ocioso comentar aquí que la posición que los hidrocarburos aromáticos ocupan en un programa de Química Orgánica ha cambiado, y parece seguir cambiando, a lo largo del tiempo. Clásicamente solía separarse la química aromática de la alifática, postponiendo aquella al estudio de esta. Más tarde, el estudio conjunto de los compuestos aromáticos y alifáticos exigió una temprana discusión de los hidrocarburos bencénicos para poder trabajar si-

multáneamente con ambas series. Es curioso constatar, en el vaivén histórico, que algunos de los textos recientes parecen tender de nuevo a retrasar el estudio de los hidrocarburos aromáticos. La cuarta edición de la obra de Morrison y Boyd (1986) no introduce los compuestos aromáticos hasta haber concluido todas las funciones sencillas, lo que supone un notable contraste con el planteamiento tradicionalmente sostenido por estos autores. Mas lejos aún llegan otras obras (Streitwieser y Heathcock, 1986), anteponiendo incluso los compuestos carbonílicos y los ácidos carboxílicos al estudio del benceno.

Tiene este grupo de temas un importante contenido estructural, que se centra en la descripción detallada de la molécula de benceno, lo que obliga a manejar la noción de resonancia y a utilizar la teoría de los orbitales moleculares para alcanzar el concepto de aromaticidad, que deberá generalizarse con aplicación de la regla de Hückel a sistemas aromáticos policíclicos y no bencénicos (Glide-well y Lloyd, 1986).

Sobre la base de la estructura electrónica del benceno se interpreta su reactividad. La sustitución electrófila aromática supone un nuevo tipo de reacción y al presentarla por primera vez al alumno es importante tomar como contrapunto la química etilénica. Se pone así muy claramente de relieve la diferente evolución que sigue a una misma reacción primaria: el ataque electrófilo a un sistema π . Los recientes resultados de Dusouqui corroboran la formación de un complejo π previo al complejo σ en la sustitución electrófila (Dusouqui, 1987):

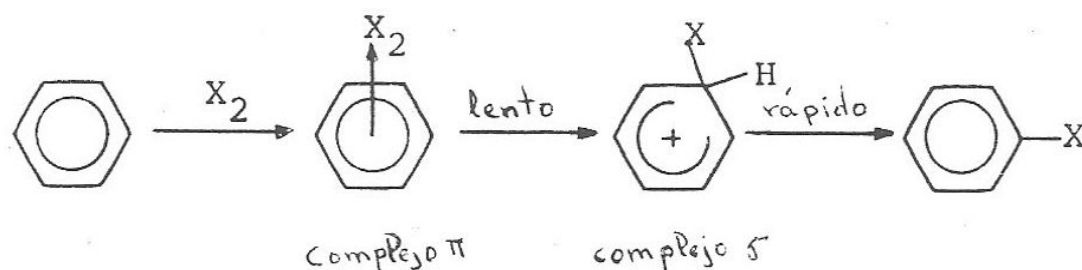


Figura 6

Mientras que en los alquenos va seguido de un ataque nucleófilo que completa la adición, se produce en el benceno la extracción de un protón para regenerar así el sistema aromático, como consecuencia de su especial estabilidad. El estudio de los efectos electrónicos (Beishline, 1972) en la reactividad y la regioselectividad de esta reacción ofrece excelentes perspectivas didácticas para recalcar ideas fundamentales sobre mecanismos de reacción.

Aunque menos importantes, y a veces incómodas en el plano didáctico, es preciso exponer la existencia de reacciones de adición al anillo aromático, en especial la hidrogenación, haciendo ver la necesidad de recurrir a condiciones enérgicas, acordes con la estabilidad aromática. El empleo de catalizadores basados en complejos de metales preciosos, como cloro (1'5-hexadieno) rodio permite, sin embargo, la reducción del anillo aromático en condiciones extremadamente suaves (Januszkiewicz, 1983).

Como último, e importante, aspecto de la química de los compuestos aromáticos, se explicarán las reacciones en cadenas laterales y la reactividad especial de la posición bencílica en reacciones de sustitución y oxidación de la cadena lateral sin afectar al anillo. Nadie aconsejaría su explicación en un curso general, pero para el químico orgánico es útil saber que la reacción opuesta, es decir, la oxidación del anillo dejando intacta la cadena lateral, es ya posible y se utiliza con fines sintéticos (Frye y Eliel, 1985). Es esta idea

donde los alumnos suelen encontrar dificultad, tanto en reconocer que son posibles solo en las cadenas laterales de anillos *aromáticos*, como en identificar la posición bencílica como único carbono reactivo de la cadena.

CONCLUSIÓN

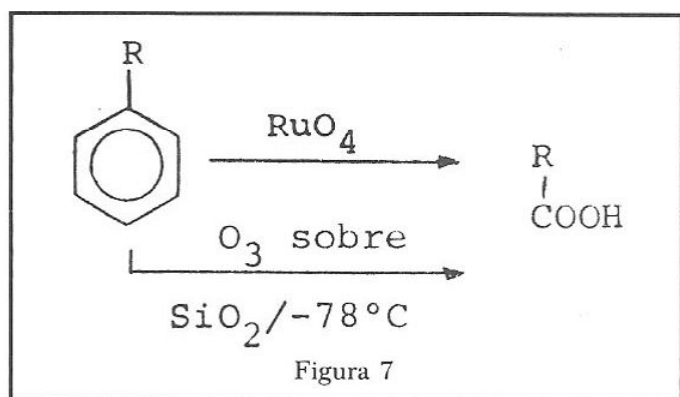
Una presentación de la química de los hidrocarburos, tal como se propone y como primera parte de un curso de Química Orgánica, dota al alumno del necesario conocimiento de los distintos esqueletos carbonados, alifáticos y aromáticos, sobre los que apoyar en adelante la química de cada grupo funcional.

Por otra parte, la química de los hidrocarburos permite la discusión de un amplio número de reacciones, de aspectos *factuales* de la Química Orgánica, en un momento temprano de su estudio. Su ensamblaje con los aspectos mecanísticos resulta en una presentación equilibrada entre *hechos* o *interpretaciones*, que centra el alumno en la realidad, más instructiva que deductiva, de una ciencia natural como es la Química.

La reflexión de Lippincot que encabeza este artículo encuentra así cumplimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- Allinger, N.L. et al. 1978. Química Orgánica. Ed. Reverté, Barcelona.
- Baldwin, J. 1976. Rules for ring closure. *Chem. Comm.*, 734.
- Baldwin, J. 1978. «Rules for ring closure», en *Further perspectives in Organic Chemistry*, Elsevier Pub., Holanda.
- Beishline, R.R. 1972. «Directive effects in electrophilic aromatic substitution». *Journal of Chemical Education* 49, 128.



- Bergman, R. et al. 1982. *Journal of the American Chemical Society* **104**, 352; Véase también: Crabtree, R. et al. 1982. *Journal of the American Chemical Society* **104**, 107; Felkin, H. 1980. *Chem. Comm.*, 1243.
- Brown, H.C. 1980. Hydroboration, 2 ed., Cummings. Con un enfoque diferente: Negishi, E. 1975. Organoboranes and organoborate anions. New class of electrophiles and nucleophiles in Organic Chemistry. *Journal of Chemical Education* **52**, 159.
- Deluzarche, A. et al. 1977. Synthesis de Fischer-Tropsch (CO, H₂). Mecanisme de la reaction et application a son etude en catalise heterogene. *Tetrahedron Letters*, 797.
- Dusouqui, O. 1987. *Tetrahedron Letters*, 2417.
- Eisch, J. y Damaseritz, G. 1978. *Journal of Organic Chemistry* **41**, 2214.
- Eliel, E.L. 1975. «Conformational analysis: The last 25 years», *Journal of Chemical Education* **52**, 763.
- Fleming, I. 1978. Frontiers orbital and Organic Chemical Reactions, Wiley and Sons, New York.
- Frye S. V. y Eliel, E. L. 1985. *Journal of Organic Chemistry* **50**, 3402; Kogure, T. y Eliel, E.L. 1984. *Journal of Organic Chemistry* **49**, 576.
- Glidewell, C. y Lloyd, D. 1986. «The arithmetic of aromaticity», *Journal of Chemical Education* **63**, 306. Una descripción muy apropiada de este aspecto.
- Grady, C. L. 1971. «Indirect addition of hydrogen fluoride to olefins». *Synthesis*, 255.
- Januszkiewicz, R. 1983. *Organometallics* **2**, 1055; 1984, *Canadian Journal of Chemistry* **62**, 1031.
- Knights, E.F. y Brown, H.C. 1968. *Journal of the American Chemical Society* **90**, 5280.
- Launier de, C. 1985. «The search for new synthetic polymers». *Science Dim.* **17**(6), 20.
- Levi, P. 1988. «El sistema periódico». Alianza, Madrid.
- Majerski, Z. 1987. «Non-tetrahedral saturated carbon. Synthesis and Chemistry of small-ring propellanes». ESOC V, Jerusalén (Israel).
- Mayr, H. et al., 1986. «A rebuttal of the reactivity-selectivity principle». *Angew. Chem. Int. Ed.* **25**, 1017.
- Morrison, R.T. y Boyd, R.N., 1986. Química Orgánica, 4.^a Ed. Fondo Educativo Interamericano.
- Moyano, A., Serratosa, F., Camps, P. y Dru-dis, J.M., 1982. «The IUPAC names of the regular polyhedranes. An exercise in Organic Chemistry Nomenclature». *Journal of Chemical Education* **59**, 126. Aunque a nivel docente no sea necesario llegar tan lejos, resulta de interés para el profesor su lectura.
- Patín, H. et al., 1987. *Tetrahedron Letters* **28**, 2507.
- Roncalli, J. y Garnier, F., 1986. *Chem. Comm.*, **783**. De interés especial, pues presentan el empleo como soportes de polímeros conductores de plásticos muy corrientes, más asequibles y baratos que los polímeros inicialmente usados en este campo.
- Scala, A.A., 1972. «The gas phase radical halogenation of hydrocarbons». *Journal of Chemical Education* **49**, 573.
- Seoane, C., 1989. «Didáctica de la Química Orgánica: una ciencia antigua con un rostro nuevo». X Encuentros de didáctica de las Ciencias Experimentales, Ciudad Real, Septiembre 1989.
- Streitweiser, A. y Heathcock, C. H., 1986. Química Orgánica. Interamericana.
- Wiberg, K., 1982. *Journal of the American Chemical Society* **104**, 5239.
- Zurer, P. S., 1983. «The Chemistry of vision».

Chem. & Eng. 61, 24; Véase también: O'Brien, D.F., 1982. «The Chemistry of vision», *Science* 218, 961; Una revisión del

tema, profunda y al mismo tiempo atractiva y asequible.