



UNIDAD 1 : TEMA 6

**HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
BENCENO**

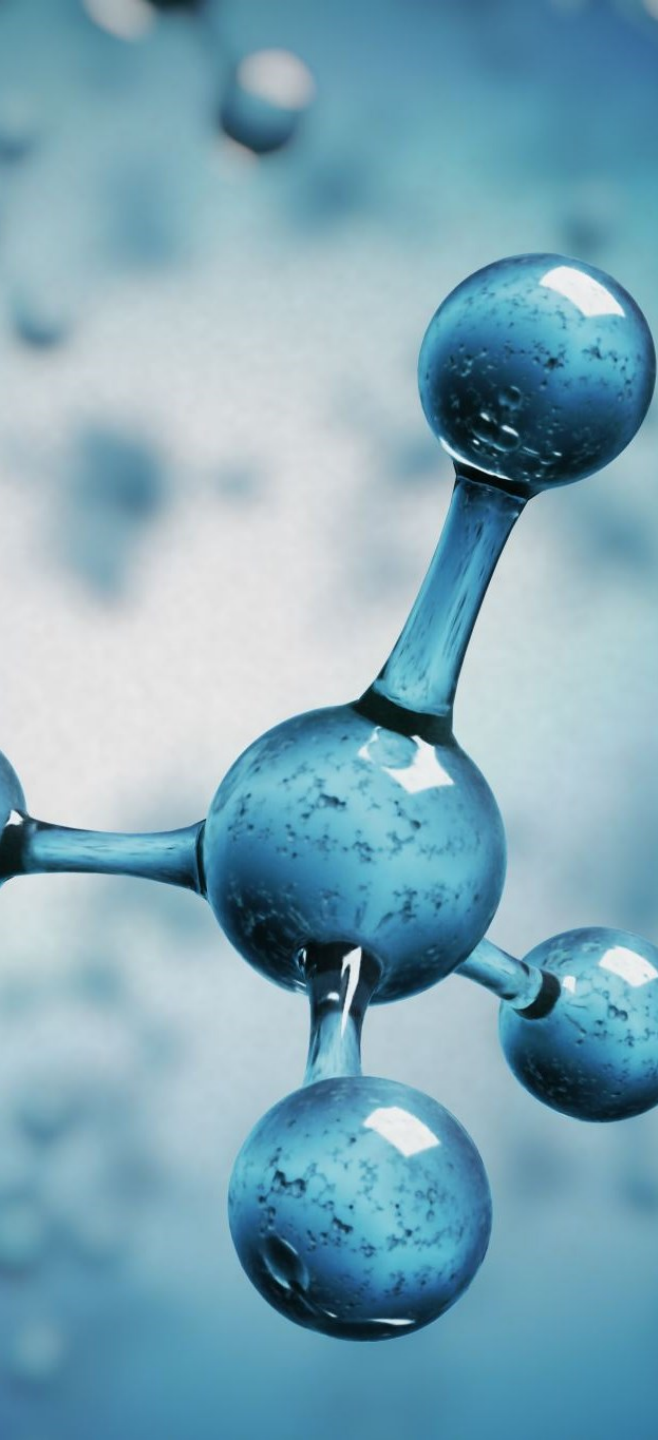
DEFINICIÓN



La segunda clasificación de los compuestos orgánicos se refiere a la familia de los compuestos aromáticos.

El término aromático se refiere o viene del latín (aroma = fragancia), debido a los olores de algunos derivados orgánicos.

La familia de los compuestos aromáticos tienen como miembro principal al «**BENCENO**». Los demás miembros se asemejan a este en lo que se refiere a su comportamiento químico, el cual se atribuye a la estructura electrónica, única de los compuestos aromáticos.



El Benceno.- Introducción

El Benceno es un hidrocarburo líquido volátil, sin color y olor característico, de sabor quemante, forma parte del petróleo y junto con la gasolina es un excelente combustible. Fue descubierto por Faraday en 1825.

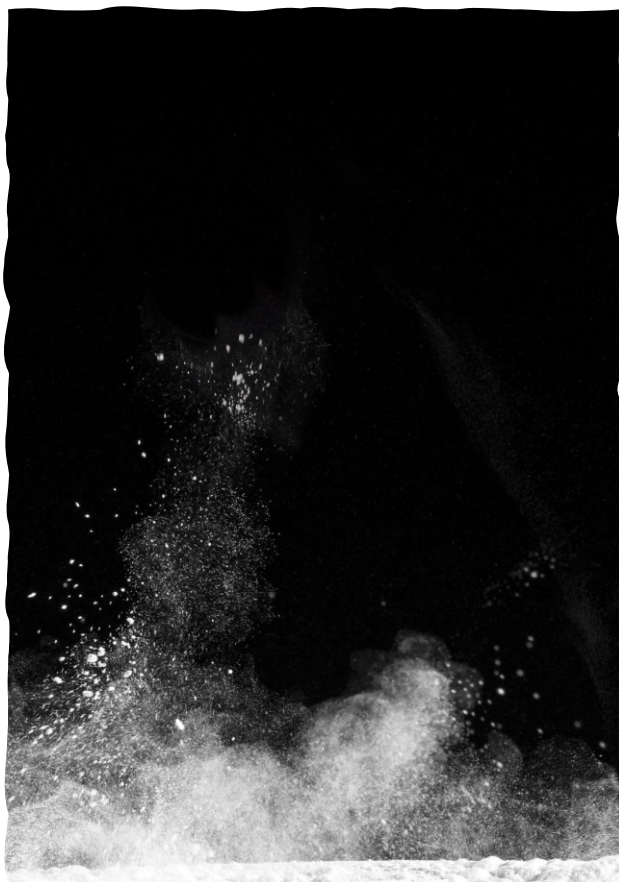
Tiene como formula general C_6H_6 , y es un anillo cerrado de 6 átomos de carbono conectados por enlaces dobles y simples en resonancia, y cada átomo de carbono está unido a un solo hidrógeno. Es insoluble en el agua, pero miscible en toda las proporciones en solventes orgánicos.

Su punto de fusión es: $5,5^{\circ}C$.

Su punto de ebullición es: $80,1^{\circ}C$.

Su densidad es: $0,88 \text{ g/L}$ a $20^{\circ}C$.

Historia del Benceno

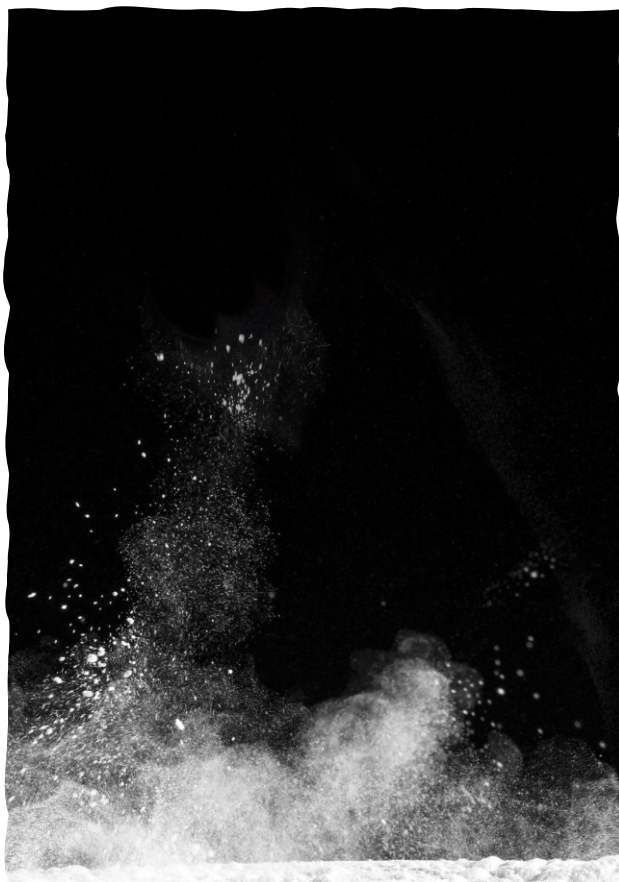


En 1825, Faraday aisló un compuesto puro que presentaba un punto de ebullición de 80°C , a partir de una mezcla aceitosa que condensaba del gas del alumbrado, que era el combustible que se empleaba en las lámparas de gas.

El resultado del análisis elemental realizado a dicho compuesto mostraba una proporción de carbono e hidrógeno de 1:1, lo cual resultaba ser inusualmente pequeña, ya que teóricamente corresponde a una fórmula empírica de CH .

Posteriormente Mitscherlich sintetizó el mismo compuesto, calculó la densidad de vapor, lo que le permitió obtener el peso molecular que era aproximadamente 78, el cual corresponde a una fórmula molecular de C_6H_6 . Como dicho compuesto se había obtenido a partir de la goma *benjuí*, se le denominó *bencina* y a partir de ahí derivó el nombre a benceno como actualmente se le conoce.

Historia del Benceno

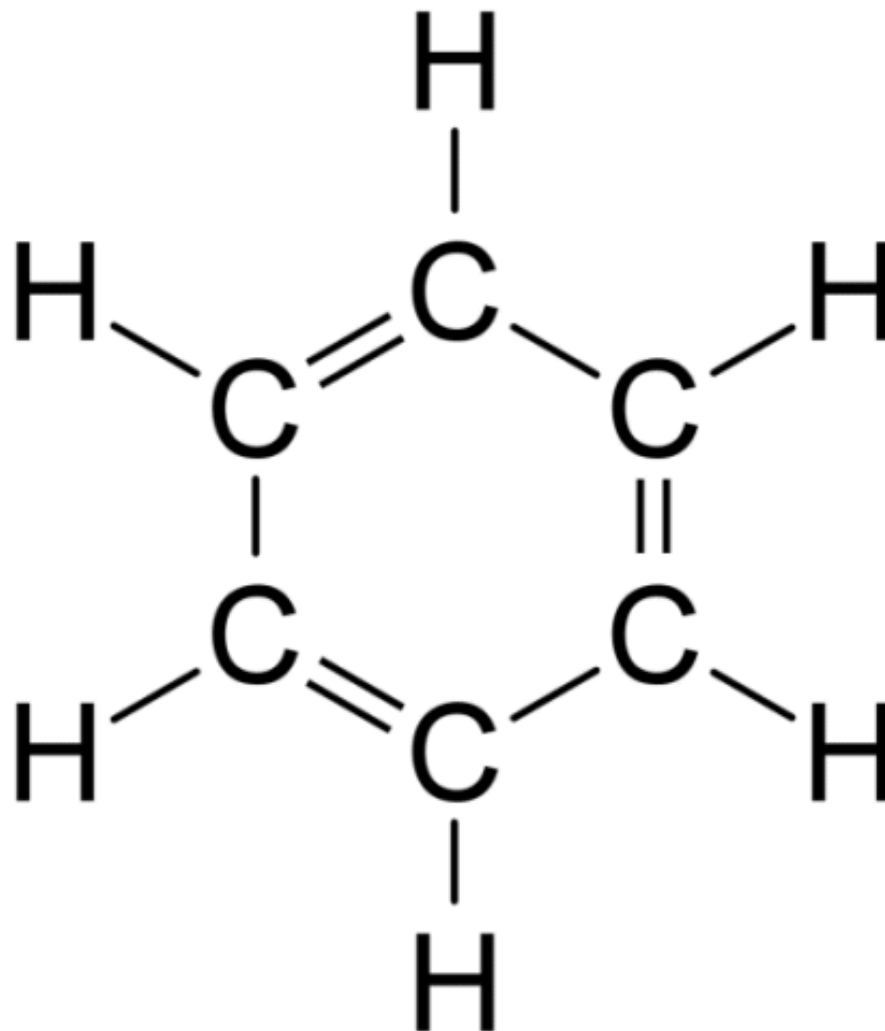


Ya a finales del siglo XIX se fueron descubriendo muchos otros compuestos que parecían estar relacionados con el benceno pues tenían bajas relaciones de hidrógeno a carbono y despedían aromas agradables, además presentaban la peculiaridad de que se podían convertir en benceno o compuestos afines. A este grupo de compuestos se le llamo *aromáticos* por presentar aromas agradables.

Posteriormente el estudio de la estabilidad que presentaban estos compuestos, llevo consigo que el término *aromático* se utilizara para designar a compuestos que presentaban una estabilidad muy similar, independientemente de su olor. Como consecuencia a los otros compuestos orgánicos que no presentaban estas características (alcanos, alquenos, alquinos,...) se les denominó *alifáticos* que significa *semejantes a las grasas*

Estructura

En 1858, August Kekulé, de la Universidad de Bonn en Alemania, propuso que los átomos de carbono podrían unirse entre si para formar cadenas y que estas cadenas pueden cerrarse para formar anillos.



Estructura

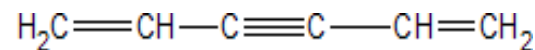
Varios científicos presentaron otras propuestas que cumplían con el C_6H_6 .

Estas propuestas fueron desechadas porque al realizar las pruebas se demostraron que correspondían a otras propiedades físicas y químicas, y por tanto no correspondían a la sustancia Benceno.

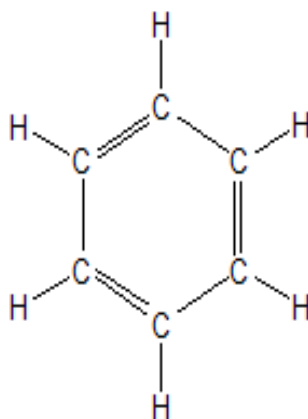
Más tarde la estructura de Kekulé fue la más aceptada porque cumplía con tres requisitos:



I

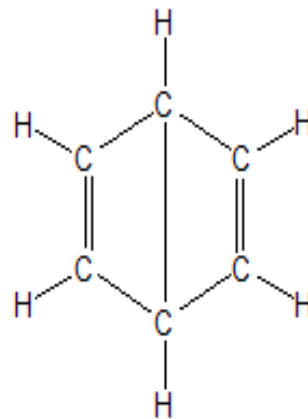


II



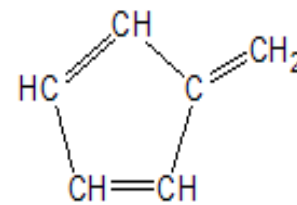
III

Kekulé

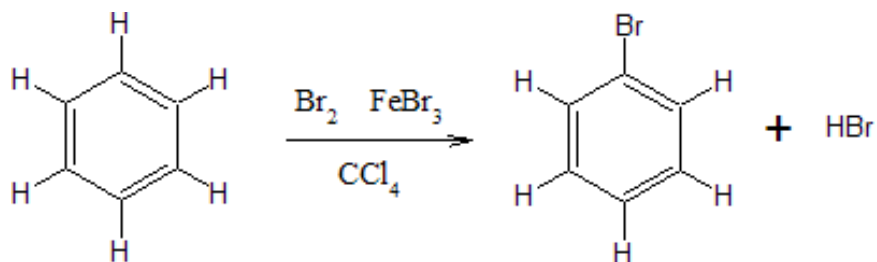


IV

Dewar



V



a) Mono sustitución.

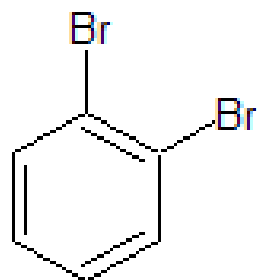
El Benceno produce un solo producto de mono sustitución

Estructura

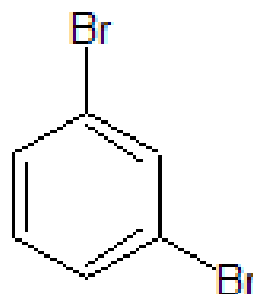
Esto significa que todos los carbonos y por tanto todos los hidrógenos deben ser exactamente iguales, lo que quiere decir que el reemplazo de cualquiera de ellos da siempre el mismo producto

Estructura

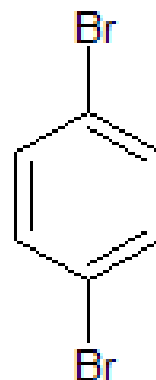
b) Isomería.- Cuando se hace una disustitución al benceno, se producen siempre tres isómeros, sin importar cual sea el sustituyente.



1,2-dibromobenceno



1,3-dibromobenceno



1,4-dibromobenceno

Los tres productos tienen fórmula $C_6H_4Br_2$, lo que difieren es únicamente en la posición de los sustituyentes.

Estructura

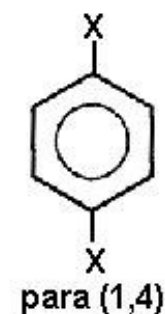
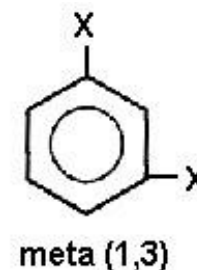
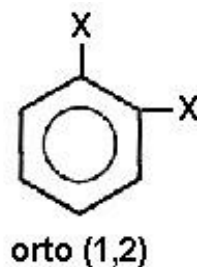
Estos resultados descartaron las demás propuestas, ya que en los demás se producen un sinnúmero de isómeros.

Para identificar de mejor manera a los tres isómeros de la disustitución del benceno, la IUPAC definió prefijos de designación:

ORTO: Cuando los dos sustituyentes se encuentran en carbonos seguidos.

META: Cuando los dos sustituyentes se encuentran saltando un carbono.

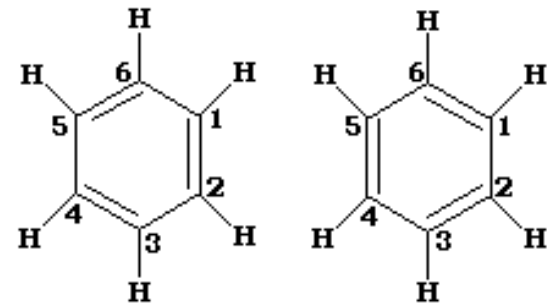
PARA: Cuando los dos sustituyentes se encuentran en posiciones opuestas.



Estructura

Una vez definida la estructura del benceno, se observó otro fenómeno: «La Resonancia». Para entender esto debemos ocontestar la siguiente pregunta:

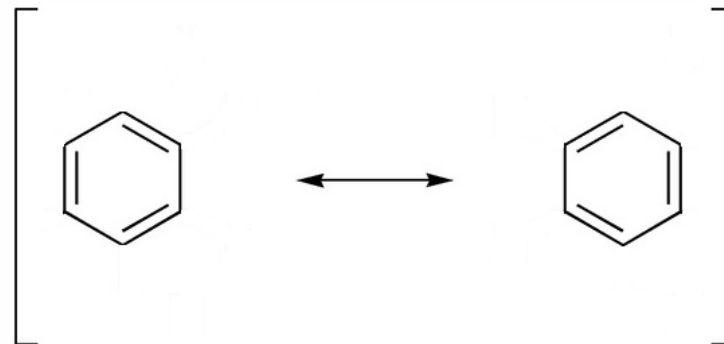
¿Cuál de estas es la estructura del Benceno?



ESTRUCTURAS DE KEKULÉ

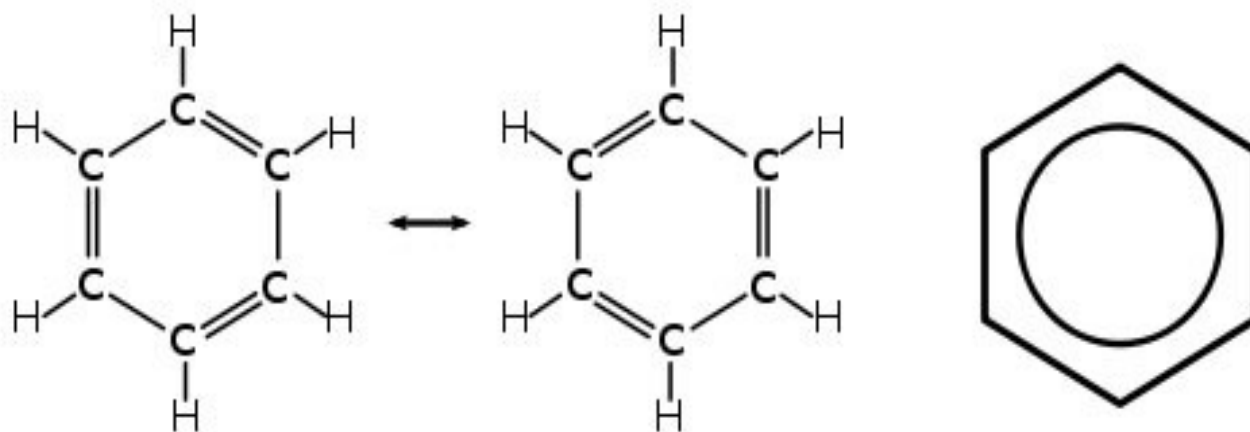
Estructura

La respuesta es que las dos son válidas, pues los electrones se encuentran girando permanentemente alrededor del anillo, de tal manera que la una estructura se convierte en la otra durante todo el tiempo. A esta propiedad se le denomina resonancia y se representa con una flecha de doble vía.



Estructura

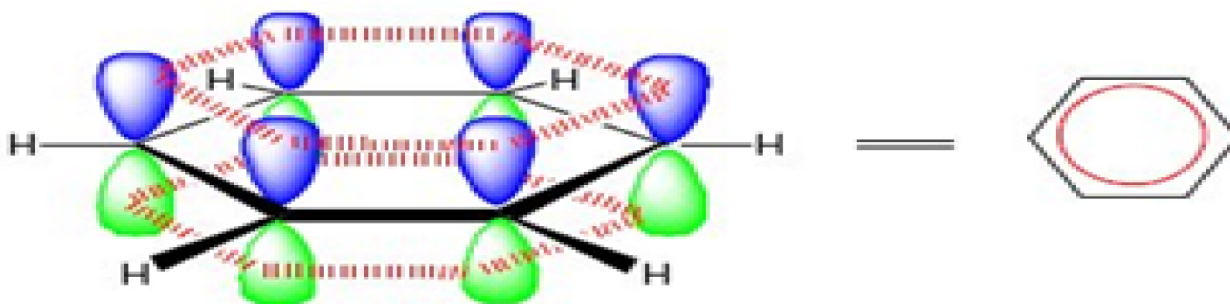
Para facilitar la representación del Benceno, se ha definido que, aunque las dos estructuras son válidas, se represente al Benceno de la siguiente manera:



Un anillo con un círculo en el centro que representa el movimiento de los electrones.

Estructura Electrónica

El benceno se forma por hibridación sp^2 , de tal manera que de los tres orbitales híbridos sp^2 , dos se combinan con los dos átomos de carbono y el tercero con el hidrógeno, así:



El orbital p_z puro, se coloca perpendicularmente al plano de la molécula, que en conjunto con los 6 orbitales p_z , forman una nube electrónica que está girando constantemente, es decir, que los electrones no estarán fijos sino deslocalizados (a diferencia de los alquenos y alquinos).

Longitudes de enlace

Las longitudes de enlace en la mayoría de los enlaces dobles es de $1,34^{\circ}\text{A}$ y en la mayoría de enlaces sencillos es $1,54^{\circ}\text{A}$, entre carbono y carbono.

En tanto en el benceno la longitud de enlace entre carbono y carbono es de $1,39^{\circ}\text{A}$, es decir, una medida intermedia entre los enlaces simples y dobles y no presenta 2 medidas como debería esperarse, lo que prueba una vez más que los electrones están deslocalizados y que todos los enlaces son exactamente iguales.

Reacciones del Benceno

Ya hemos dicho que el benceno solamente sufre reacciones de sustitución y no de adición. La sustitución consiste en reemplazar uno o más hidrógenos del benceno por un átomo o grupo de átomos.

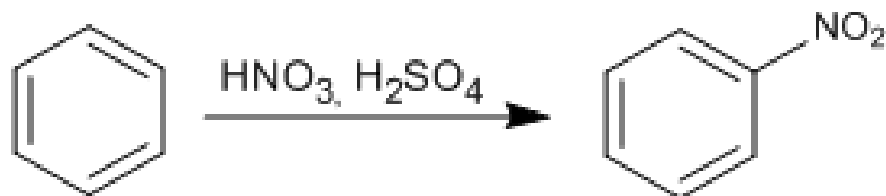
Las principales reacciones del benceno son:

1. Nitración.
2. Sulfonación.
3. Halogenación .
4. Alquilación de Friedel y Crafts
5. Acilación de Friedel y Crafts.



Nitración

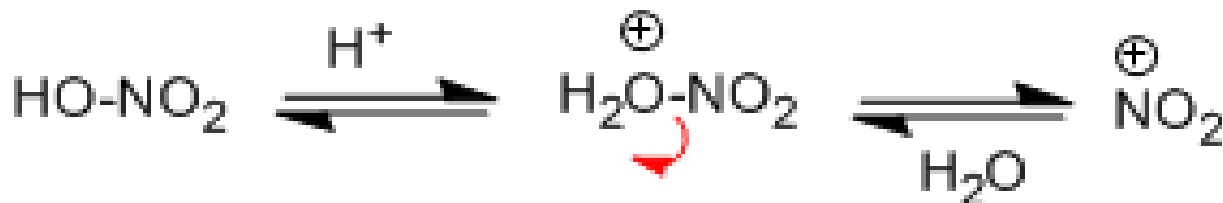
La nitración es una reacción en la que el Benceno reacciona con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico.



El mecanismo de la nitración es el siguiente:

1. Generación del electrófilo

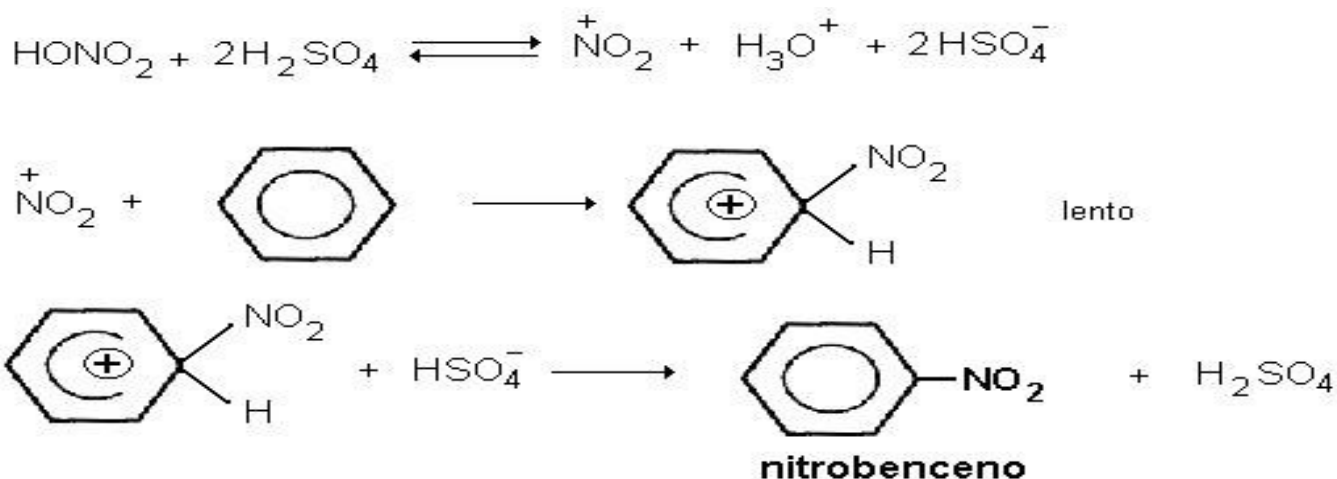
La protonación y posterior pérdida de agua del ácido nítrico produce la formación del catión nitronio, electrófilo de la nitración.



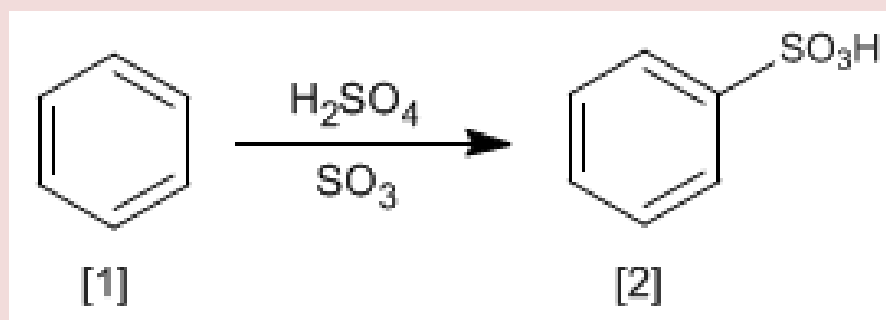
Nitración

2. Ataque del electrófilo a la nube electrónica. El catión nitronio, buen electrófilo, ataca al anillo aromático produciéndose la adición electrófila,

3. Estabilización del benceno: El ión sulfato ácido, arranca al hidrogeno del bencénico para regenerarse, de este modo el par de electrones se devuelve al anillo bencénico para estabilizarlo.



Sulfonación



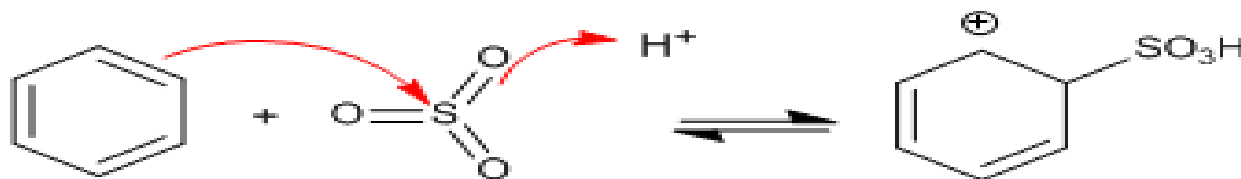
- La reacción del benceno con una disolución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico (ácido sulfúrico fumante), produce ácidos bencenosulfónicos.
- El mecanismo de la sulfonación tiene lugar con las siguientes etapas:

Sulfonación

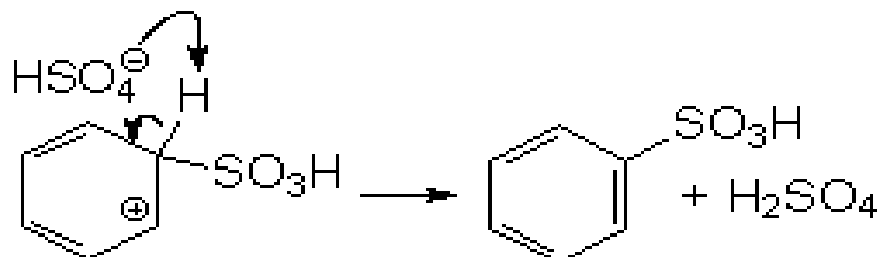
Etapa 1. Generación del electrófilo



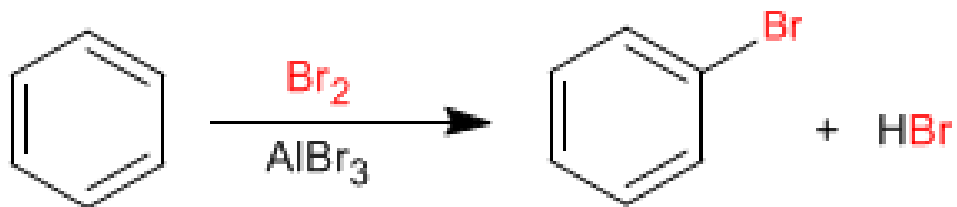
Etapa 2. Ataque del electrófilo a la nube electrónica



Etapa 3. Estabilización del anillo bencénico



Halogenación



El benceno reacciona con halógenos en presencia de ácidos de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3), para formar derivados halogenados.

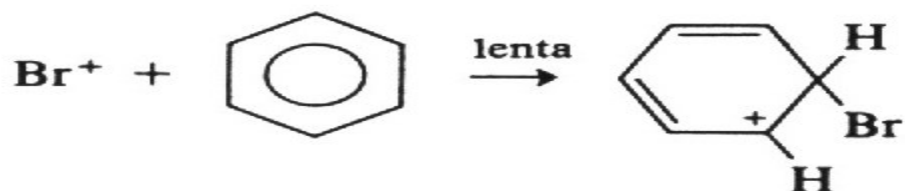
Halogenación

El mecanismo de la halogenación es el siguiente:

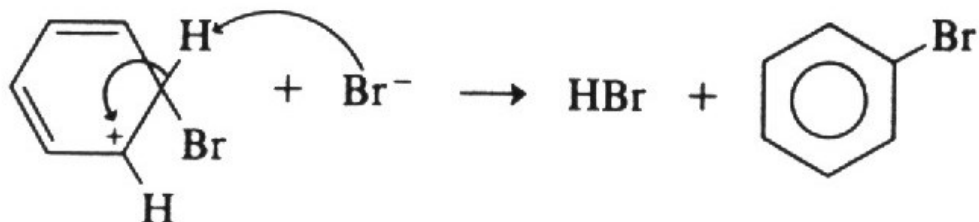
1. Generación del electrófilo:

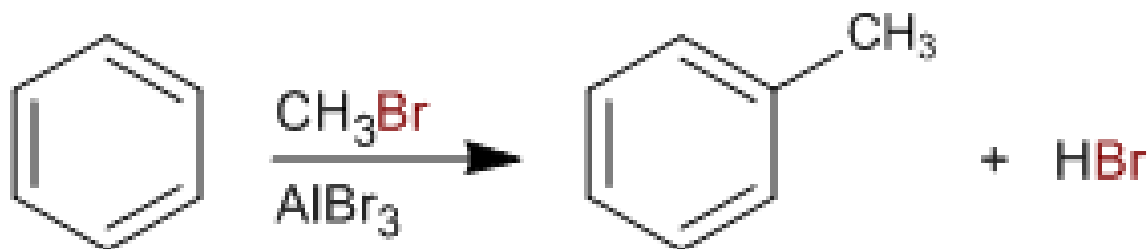


2. Ataque del electrófilo a la nube aromática



3. Estabilización del benceno





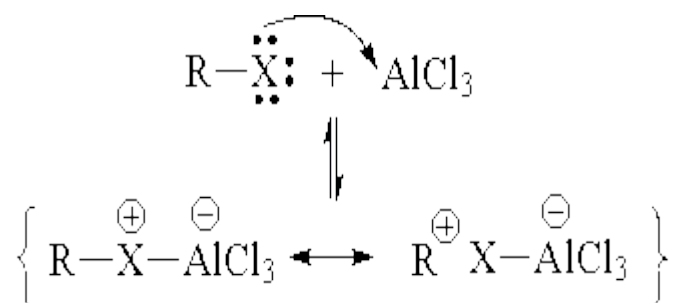
Alquilación de Friedel y Crafts

- El benceno reacciona con halogenuros de alquilo en presencia de un ácido de Lewis (FeBr_3 , AlBr_3 , AlCl_3), que interacciona con el grupo saliente catalizando la reacción.

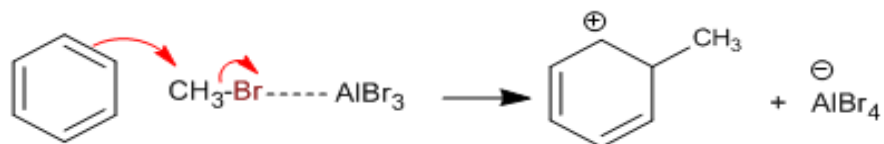
Alquilación de Friedel y Crafts

Mecanismo de la reacción:

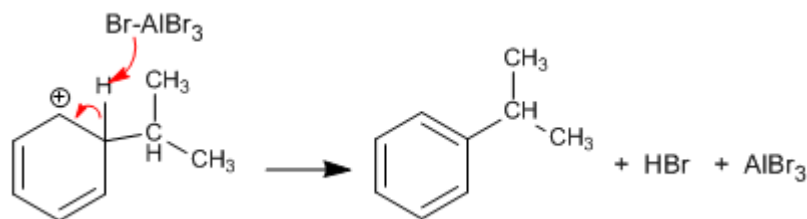
1. Generación del electrófilo



2. Ataque del electrófilo a la nube electrónica.

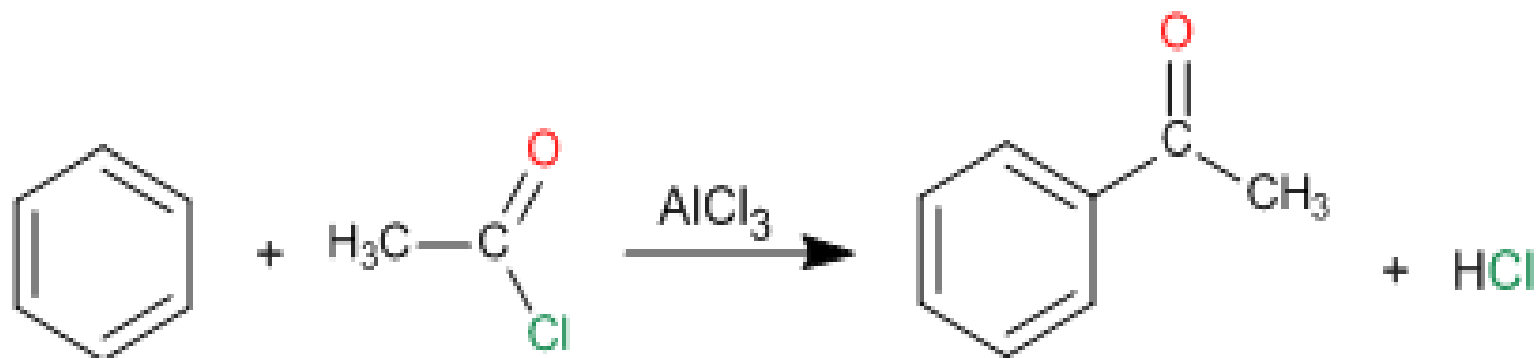


3. Estabilización del benceno.



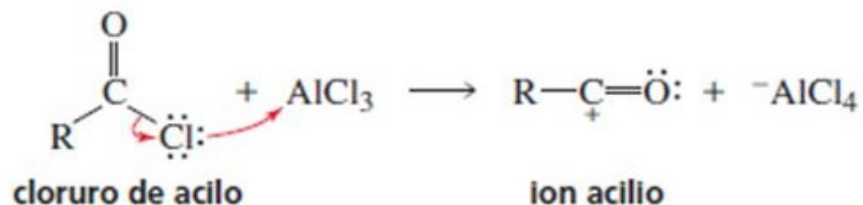
Acilación de Friedel y Crafts

Esta reacción permite añadir grupos acilo al anillo aromático. Los reactivos son haluros de acilo en presencia de un ácido de Lewis, que interacciona con el grupo saliente generando cationes acilo que atacan al benceno.

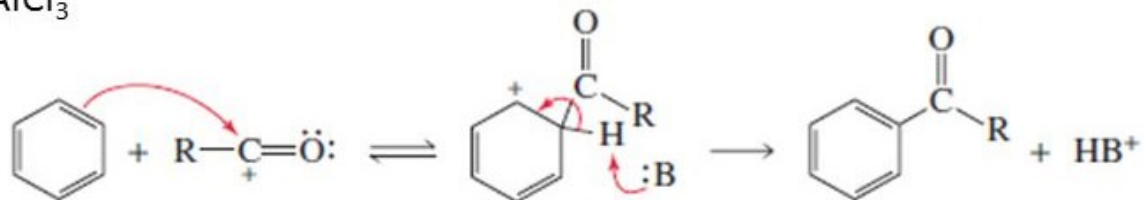


Acilación de Friedel y Crafts

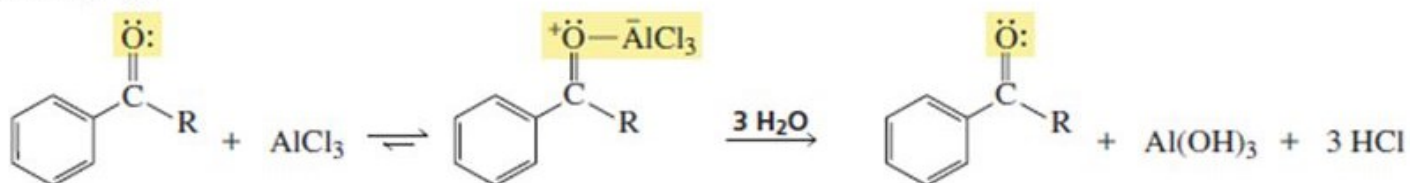
Mecanismo de acilación de Friedel-Crafts

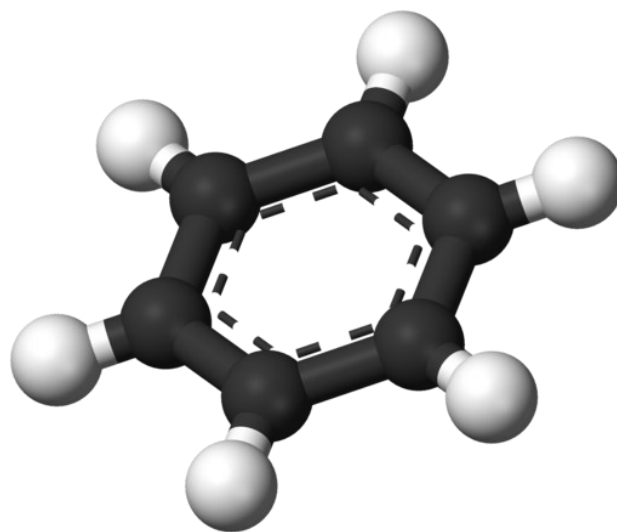


El electrófilo (un ion acilio) que es necesario para la reacción de acilación de Friedel-Crafts se forma con la reacción de un cloruro de acilo o un anhídrido de ácido con AlCl_3



Cuando termina la reacción se agrega agua a la mezcla, para liberar el producto del complejo

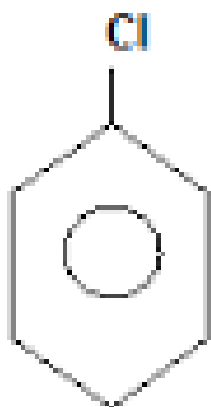




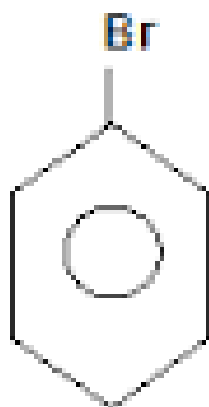
NOMENCLATURA DE LOS DERIVADOS DEL BENCENO

1. Nomenclatura de los derivados mono sustituidos

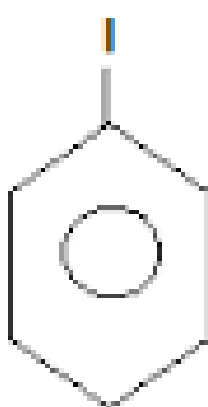
- Los hidrocarburos aromáticos mono cíclicos se nombran como derivados del benceno, es decir, se nombra primero al sustituyente seguido de la palabra benceno. Los principales son:



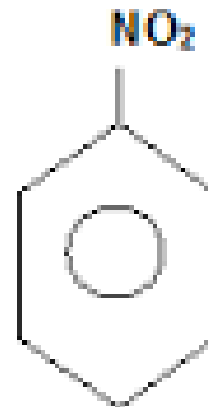
Clorobenceno



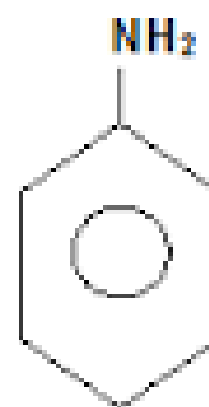
bromobenceno



yodobenceno



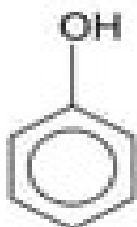
nitrobenceno



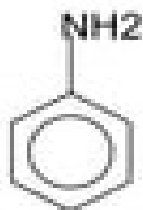
aminobenceno

1. Nomenclatura de los derivados mono sustituidos

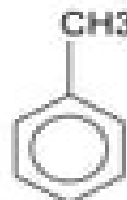
- Algunos tienen nombres particulares o especiales reconocidos por la IUPAC y que son más utilizados en la práctica.



FENOL



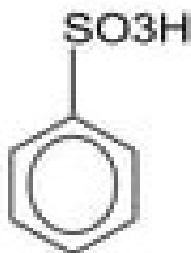
ANILINA



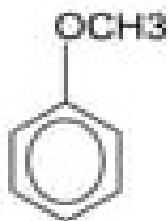
TOLUENO



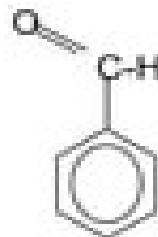
ACIDO BENZOICO



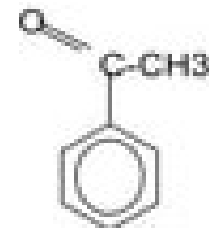
AC.BENCENSULFÓNICO



ANISOL



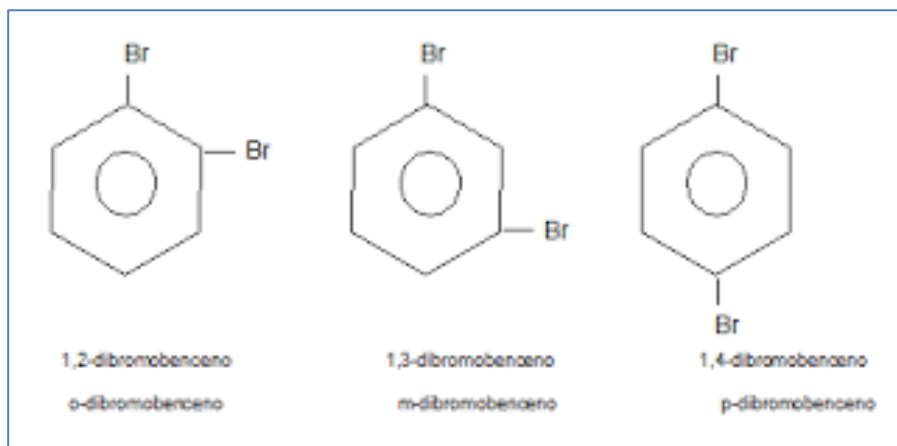
BENZALDEHIDO



ACETOFENONA

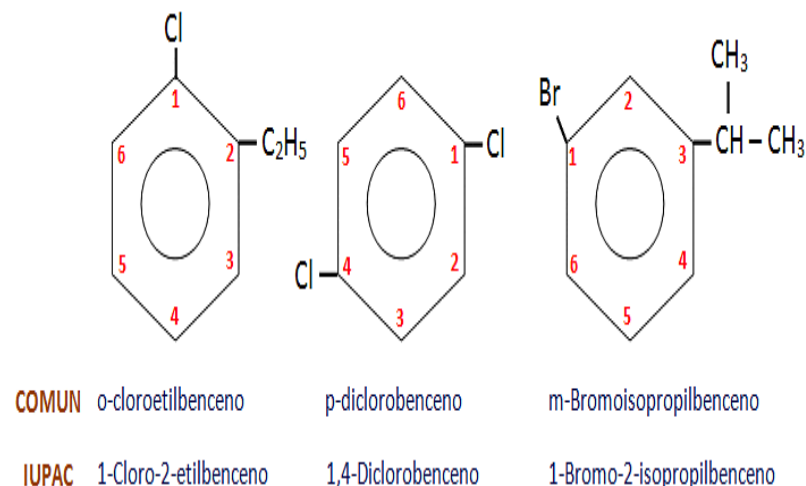
2. Nomenclatura de los derivados de sustituidos

- Cuando hay dos átomos o grupos unidos al benceno, estos se nombran usando los prefijos: ORTO, META Y PARA, que se abrevian -o, -m, -p. Ejemplos:



Cuando hay dos sustituyentes diferentes unidos al benceno y ninguno le da un nombre especial, se nombran los dos sustituyentes en orden alfabético.

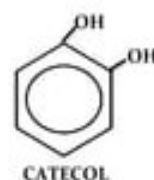
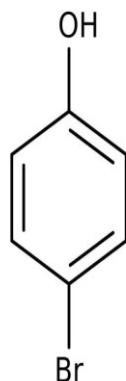
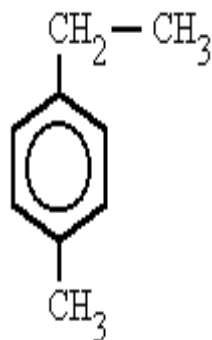
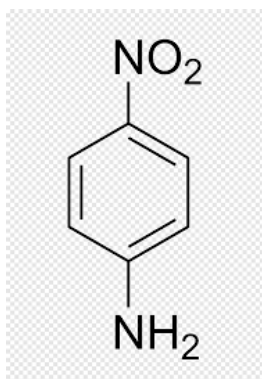
No importa donde estén colocados los sustituyentes siempre y cuando se respeten las posiciones.



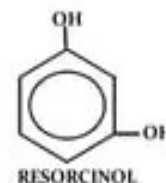
2. Nomenclatura de los derivados di sustituidos

- Cuando hay dos átomos o grupos unidos al benceno, estos se nombran usando los prefijos: ORTO, META Y PARA, que se abrevian -o, -m, -p. Ejemplos:

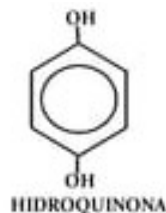
Cuando uno o los dos sustituyentes le dan un nombre especial, se nombra tomando el nombre especial.



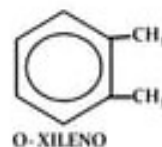
CATECOL



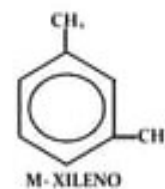
RESORCINOL



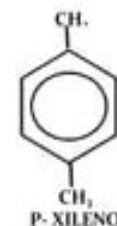
HIDROQUINONA



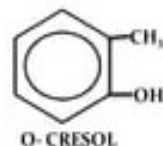
O- XILENO



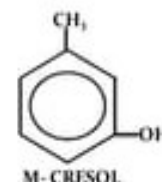
M- XILENO



P- XILENO



O- CRESOL



M- CRESOL



P- CRESOL

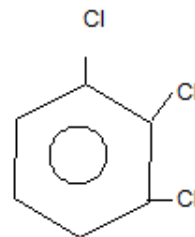
3. Nomenclatura de los derivados tri y polisustituidos

- Cuando hay más de dos sustituyentes unidos al anillo bencénico, estos se numeran de tal manera que tengan los números más bajos posibles, para indicar sus posiciones.

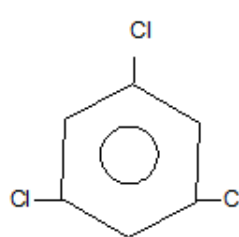
Al nombrarlos, los sustituyentes se enlistan alfabéticamente.

Si alguno de los sustituyentes le da un nombre especial al benceno, el compuesto se denomina como un derivado de ese nombre.

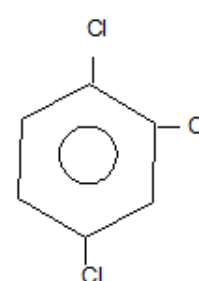
La numeración se puede hacer a favor o en contra de las agujas del reloj en dependencia de donde más cerca estén los sustituyentes.



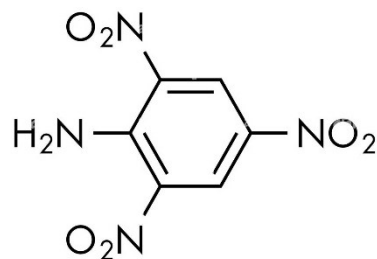
1,2,3-triclorobenceno
orto-tricloro benceno
Vecinal



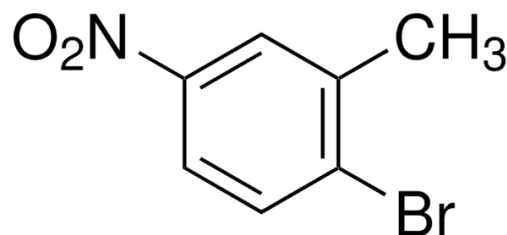
1,3,5-triclorobenceno
meso-tricloro benceno
simétrico



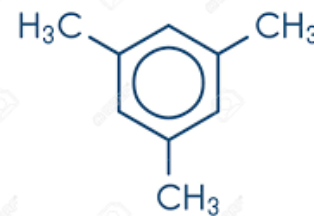
1,2,4-triclorobenceno
asim-tricloro benceno
asimétrico



2,4,6-trinitroaniline



2 bromo, 5 nitro Tolueno

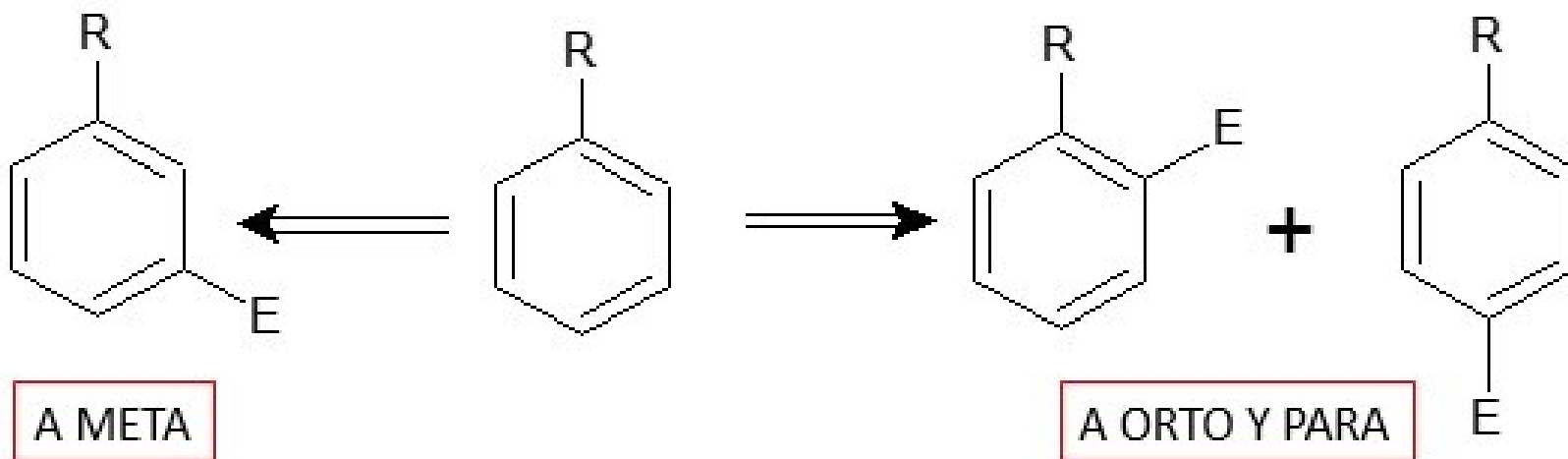


mesitylene

Introducción de un segundo grupo al benceno

De acuerdo con los resultados observados cuando se añade un segundo sustituyente al benceno, se obtiene una mezcla de 3 productos, en los cuales los sustituyentes se encuentran en las siguientes posiciones:

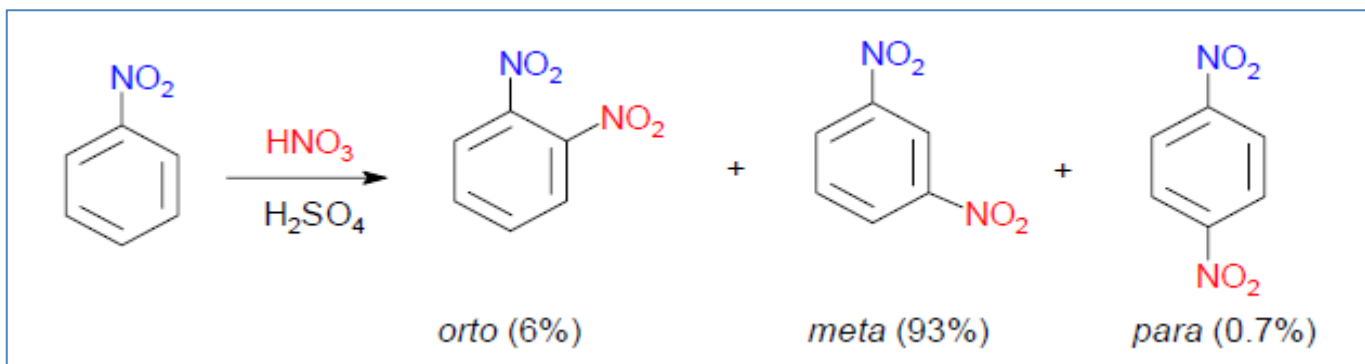
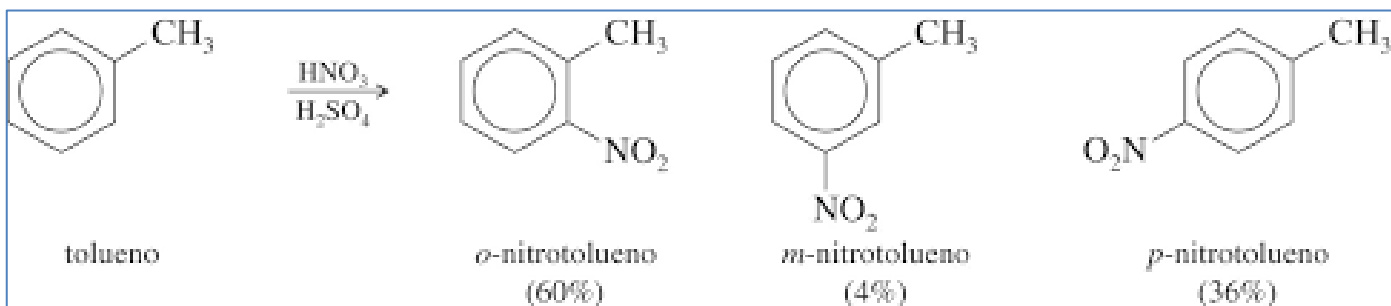
ORIENTACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN



Introducción de un segundo grupo al benceno

Estos productos son isómeros entre sí y se conocen como: ORTO, META Y PARA.

El producto que se forme en mayor porcentaje varía dependiendo de cuál es el grupo que se encuentre primero en el benceno. Así, por ejemplo:



Introducción de un segundo grupo al benceno

Observando los resultados, podemos concluir que existen grupos más reactivos que otros, por lo tanto, para saber cuáles serían los productos que se formen cuando se va a introducir un segundo grupo al benceno se debe considerar dos factores importantes:

1. La reactividad del grupo sustituyente que ya se encuentra en el benceno.
2. La orientación del grupo entrante con respecto al grupo que ya se encuentran presente en el benceno.

Tanto la orientación como la reactividad dependen del grupo que inicialmente está presente en el benceno.

Un grupo que hace que el anillo bencénico sea más reactivo se denomina **ACTIVANTE**.

Un grupo que hace que el anillo bencénico sea menos reactivo, se denomina **DESACTIVANTE**.

Introducción de un segundo grupo al benceno

Activantes: directores *orto-para*

Activantes poderosos

—NH (—NHR, —NR)

—OH

Activantes moderados

—OCH₃ (OC₂H₅, etc.)

—NHCOCH₃

Activantes débiles

—C₆H₅

—CH₃ (—C₂H₅, etc.)

Desactivantes: directores *meta*

—NO

—N(CH₃)₃⁺

—CN

—COOH (—COOR)

—SO₃H

—CHO, —COR

Desactivantes: directores *orto-para*

—F, —Cl, —Br, —I

ACTIVANTES: Son átomos o grupos que donan electrones al anillo bencénico y hacen que se vuelva más reactivo y además orientan el ataque del segundo sustituyente hacia las posiciones orto y para.

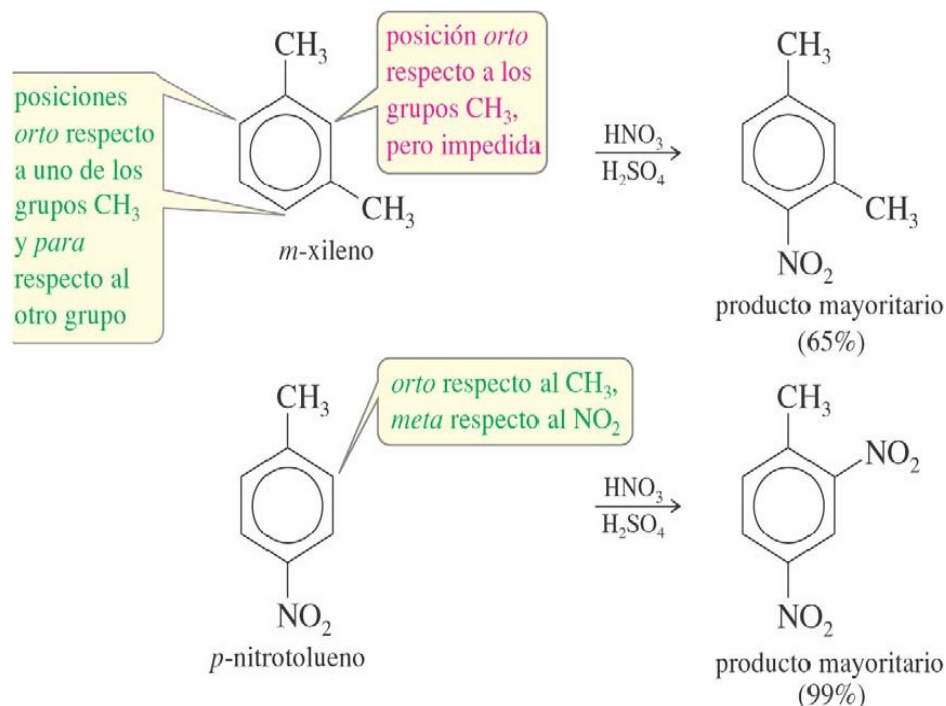
DESACTIVANTES: Son átomos o grupos que sustraen electrones del anillo bencénico y por tanto hacen que se vuelva menos reactivo, además que orientan al segundo sustituyente hacia la posición meta. La excepción son los halógenos que a pesar de ser desactivantes orientan hacia las posiciones orto y para.

Introducción de un tercer grupo al benceno

Cuando hay dos o más sustituyentes, éstos ejercen un efecto combinado en la reactividad del anillo aromático. Si los grupos se refuerzan entre sí, el resultado es fácil de predecir.

En el caso del *m*-xileno, ambos grupos metilo son *orto*, *para*- directores, por lo que ambos dirigirán los grupos entrantes a los mismos carbonos. Las posiciones estéricamente impedidas no reaccionarán.

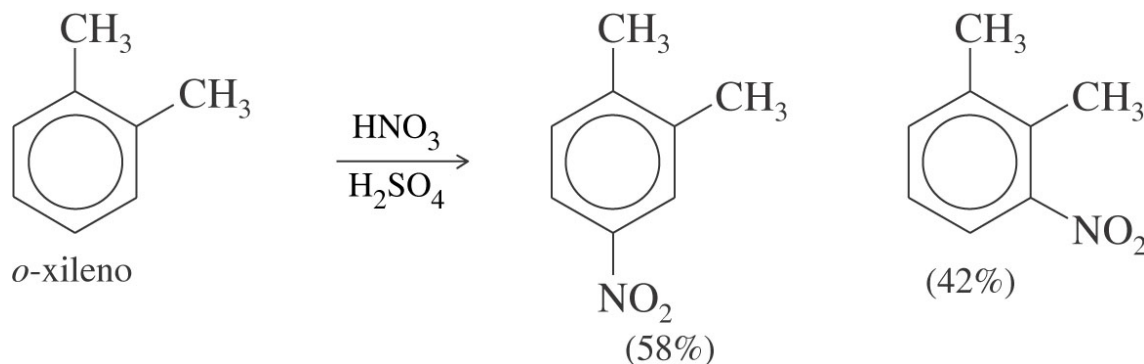
En el caso del *p*-nitrotolueno, el metilo dirigirá el *orto* mientras que el nitro dirigirá el *meta*. En estos compuestos ambos grupos se dirigen a las mismas posiciones, por lo que sólo se obtendrá un producto.



Introducción de un tercer grupo al benceno

Cuando los efectos directores de dos o más sustituyentes son contrarios, es más difícil predecir dónde reaccionará el electrófilo. En muchos casos, se obtienen mezclas de productos; por ejemplo, el *o*-xileno está activado en todas las posiciones, por lo que da lugar a mezclas de productos de sustitución.

En la nitración del *o*-xileno, los grupos metilo dirigen a distintas posiciones *orto* y *para*. Hay dos posiciones diferentes en el compuesto con las que puede reaccionar el electrófilo. Se obtendrá una mezcla de sustituciones en ambos lados.

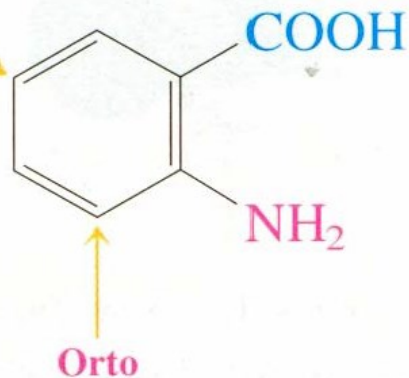


Introducción de un tercer grupo al benceno

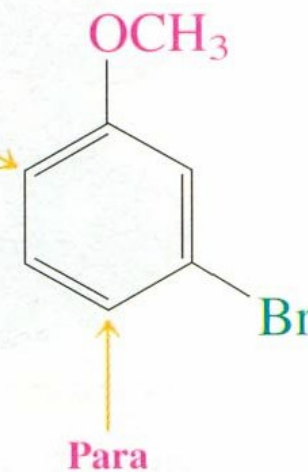
Los activantes fuertes se imponen sobre los activantes débiles. Lo mismo sucede en el caso de los desactivantes.



Para

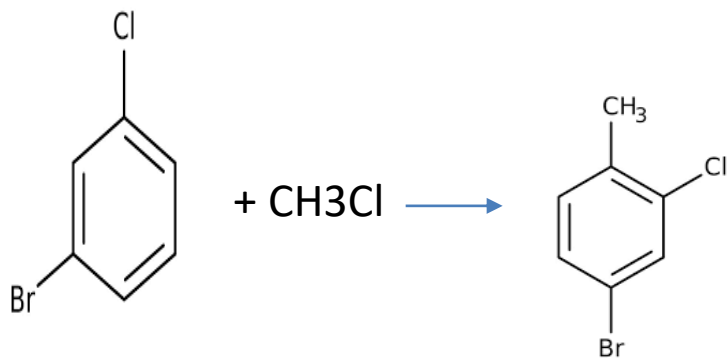


Orto



Introducción de un tercer grupo al benceno

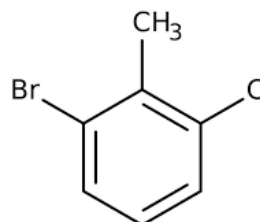
Cuando dos grupos están ubicados en posición meta entre si, se obtienen mezcla de productos



4 bromo, 2 cloro – Tolueno

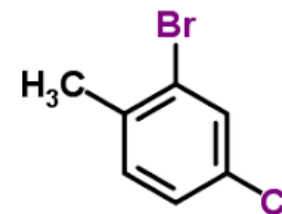
37%

**Impedimento
estérico**



2 bromo, 6 cloro – Tolueno

1%



2 bromo, 4 cloro – Tolueno.

62%

Introducción de un tercer grupo al benceno

REGLAS PARA PREDECIR LA ORIENTACIÓN EN LOS BENCENOS DISUSTITUIDOS:

- 1.- Si todos los grupos se refuerzan entre sí, no hay problema.
- 2.- Si un orientador –o,-p y uno –m no se están reforzando, el orientador –o,-p controla la orientación. (El grupo entrante se dirige principalmente orto hacia el orientador –m).
- 3.- Un grupo fuertemente activador, que compite con un grupo débilmente activador, controla la orientación.
- 4.- Cuando compiten dos grupos débilmente activadores o desactivadores o dos grupos fuertemente activadores o desactivadores, se obtienen cantidades considerables de ambos isómeros; hay muy poca preferencia.
- 5.- En la posición de impedimento estérico entre los sustituyentes meta hay muy poca sustitución.