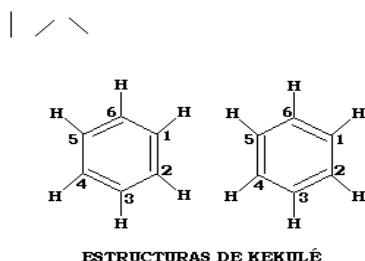


Benceno

Perteneciente a la familia de los compuestos aromáticos (anillo aromático), de fórmula C_6H_6 , el cual posee una estructura electrónica única de entre los compuestos aromáticos que le da un comportamiento químico característico.

Este compuesto presenta un alto grado de insaturación, y parece evidente que es una molécula simétrica y que la insaturación de cualquier hidrógeno por el bromo es equivalente a la sustitución de cualquiera de los 5 hidrógenos restantes.

Se puede representar mediante las estructuras de Kekulé, propuestas en 1865, sin embargo ninguna de las dos son completamente correctas:



Propiedades Físicas y Químicas:

- Es un compuesto particularmente estable, pues puede soportar el calor durante largo tiempo y presión alta manteniendo su identidad estructural.
- El benceno no reacciona tan fácilmente con reactivos que típicamente lo hacen con alquenos y alcadienos. Por ejemplo el Bromo Br_2 en CCl_4 o el Permanganato de Potasio acuoso con el ciclohexeno y los ciclohexadienos. Se tiene que utilizar otro tipo de condiciones y/o catalizadores, como el Bromo en presencia de $FeBr_3$ a temperatura ambiente, donde se da una reacción de sustitución entre el hidrógeno y el bromo.
- Las longitudes de enlace carbono – carbono son de $1.39 \text{ \AA}$ en el benceno y no el típico $1.34 \text{ \AA}$ del $C - C$ en un doble enlace, y mucho menos el $1.54 \text{ \AA}$ del enlace sencillo $C - C$.
- Los ángulos son de 120° y es completamente plana.
- Respecto a su estructura electrónica, los átomos híbridos del carbono son sp^2 dando su planaridad a la molécula; y cada uno de estos átomos tiene un orbital p perpendicular a los sp^2 donde tiene un solo electrón.
- Los orbitales p no se traslapan en pares aislados con enlace tipo π , mas bien los seis orbitales p se traslapan entre si para formar una nube π . Logrando con ello que los electrones internos de la nube no estén relacionados con uno o dos átomos de carbono específicos, proporcionando una deslocalización de los mismos aumentando la estabilidad de la molécula al dispersar la carga sobre un área mucho mayor. A esta estabilidad adicional se le denomina **Energía de Deslocalización**.
- Como se había visto el benceno posee dos estructuras de Kekulé las cuales solo difieren en la localización de los electrones de enlace. Por lo tanto se denominan estructuras resonantes; sin embargo estas estructuras realmente no existen:

Estructuras Resonantes

Se representan mejor con su **híbrido de resonancia**:

- De acuerdo a los calores de hidrogenación (que se emplearon para determinar la estabilidad de los alquenos), el benceno posee 36 Kcal/mol menos de energía de lo que se esperaría tener (se esperaba 85.8 Kcal/mol) si fuera 1,3,5 – ciclohexatrieno. O sea es 36 Kcal/mol mas estable de lo esperado, y es la *energía de deslocalización* o **energía de resonancia** (por los electrones deslocalizados).
- La deslocalización de los electrones en el benceno es una cualidad que a menudo se conoce como **aromaticidad**, y que aunque esta característica no solo se limita al benceno para que se pueda dar debe cumplir con los siguientes puntos:
 - ◊ Ser estructuras cíclicas y cumplir con la premisa de tener $4n+2$ electrones deslocalizados (Regla de Hückel).
 - ◊ Ser moléculas planas o por lo menos muy cercanas a las planas.
 - ◊ Cada átomo del anillo debe tener hibridación sp^2 .
- La molécula del benceno no es polar y es insoluble en agua.
- Su punto de fusión es de 5.4°C , de ebullición 80.1°C y su densidad a 20°C 0.879g/cm^3 .
- El benceno puede formar *sistemas de anillos fusionados*, como el naftaleno, el antraceno o el fenantreno, pertenecientes a los **hidrocarburos aromáticos polinucleares**.

Por ejemplo:

- La reacción principal de los compuestos aromáticos es la **sustitución aromática electrofílica**, donde un electrófilo ataca al anillo aromático y da lugar a la sustitución., sustituyendo un Protón H^+ por un electrófilo E^+ , preservando siempre la integridad aromática del sistema.

Reacciones del Benceno:

- ***Sustitución Aromática Electrofílica:***

Los pasos son los siguientes:

- Generación del Electrófilo, reacción de equilibrio.

Catalizador

$\text{E}^+ + \text{Nu}^- \rightleftharpoons \text{Nu}-\text{E}$

- Ataque del electrófilo sobre el núcleo aromático: Paso lento determinante de la velocidad.
- Pérdida del protón, que es capturado por una especie aceptora de protones (Por ejemplo Nu^-) para dar lugar a un producto de sustitución; reacción rápida.

Reactividad Química:

- **Las reacciones del benceno mediante sustitución aromática son las siguientes:**

- ***Nitración del Benceno: Monosustitución.***

Se deja reaccionar en una mezcla al benceno con el Ácido Nítrico y Ácido Sulfúrico concentrado a temperaturas de 50 y 60°C , convirtiéndose suavemente a nitrobenzeno. A mas de 60°C produce la disustitución.

- ***Halogenación del Benceno: Monosustitución.***

Cuando se deja reaccionar el benceno con bromo o cloro en presencia de hierro metálico o haluro férrico en cantidades catalíticas la reacción se lleva a cabo suavemente y se forma el halobenceno; también se libera haluro de hidrógeno.

- ***Sulfonación del Benceno: Monosustitución.***

Se lleva a cabo normalmente con ácido sulfúrico fumante (contiene trióxido de azufre, SO_3) aunque se emplea ácido sulfúrico concentrado (95% H_2SO_4 , 5% H_2O) para anillos activados.

- ***Alquilación de Friedel – Crafts: Monosustitución.***

Esta reacción es importante para introducir grupos alquilo en un anillo aromático. Involucra un haluro de alquilo y un catalizador ácido de Lewis, generalmente tricloruro de Aluminio, AlCl_3 : Falla con Haluros de arilo y vinilo.

- ***Alquilación del Benceno por Alcoholes:***

La reacción entre el alcohol tert – butílico y el benceno, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, produce tert – butilbenceno.

- ***Alquilación del benceno con Alquenos:***

Cuando se deja que un alqueno entre en contacto con el benceno en presencia de un catalizador ácido ocurre la Alquilación.

Introducción de un segundo grupo en un derivado de Benceno Monosustituido: Disustitución:

En la disustitución diferentes sustituyentes orientan a un grupo entrante a distintas posiciones. La nitración del tolueno produce *orto*- y *para*- nitrotolueno, en tanto que la misma reacción con nitrobenceno produce *meta* – dinitrobenceno. Conviene

Considerar dos factores importantes:

- La orientación de un grupo entrante.
- La reactividad del compuesto de benceno Monosustituido hacia un grupo entrante.

Tanto la orientación como la reactividad dependen del grupo que inicialmente está presente en la molécula. Puede haber dos tipos de grupos **orientadores orto, para** y **orientadores meta**.

Por ejemplo:

Factores que influyen en la Orientación y la Reactividad de la Sustitución Electrofílica Aromática:

- Efecto Inductivo:

La orientación depende de los sustituyentes que donan o sustraen electrones por medio de dicho efecto. Es responsable de la determinación de la reactividad

- Efectos de Resonancia:

Es causante de la determinación de la orientación en las reacciones de los haluros de arilo.

Reacciones de disustitución de derivados monosustituídos del benceno.

• *Reacciones de compuestos nitro:*

El nitro desactiva al anillo hacia una mayor sustitución y también orienta a los grupos entrantes a la posición meta. Por tal motivo se deberán utilizar condiciones mas vigorosas para introducir un segundo grupo a una molécula que contiene el grupo nitro.

Las reacciones de Friedel – Crafts no se pueden realizar en compuestos que presentan un orientador meta o con anillos aromáticos que contienen los grupos –OH, –OCH₃, –NH₂, –NHR y NR₂.

La reacción general es:

Donde E = NO₂ X, SO₃H

• *Reacciones de Alquilbencenos:*

Los Alquilbencenos son más reactivos que el benceno, y el grupo alquilo orienta un electrófilo entrante a las posiciones *orto* – *para*. La reactividad aumenta cuando hay un grupo alquilo, y un problema al que se puede enfrentar en la reacción de Alquilación de Friedel – Crafts es la formación de alquilbencenos disustituídos.

La reacción general es:

E = R, SO₃H, NO₂, X

• *Reacciones de Ácidos Bencensulfónicos:*

Los ácido Bencensulfónicos se pueden nitrar y halogenar, y es posible introducir un segundo ácido sulfónico en la molécula. Dado que el grupo –SO₃H orienta a *meta*, las reacciones de Friedel – Crafts no se pueden llevar a cabo en ácidos aril – sulfónicos. El grupo de ácido sulfónico desactiva el anillo para una mayor sustitución.

Donde E = NO₂, X, SO₃H

• *Reacciones de Halobencenos:*

El átomo de halógeno desactiva el anillo aromático, pero orienta un grupo entrante a las posiciones *orto* y *para*. Los halobencenos se pueden sulfonar, alquilar y nitrar en condiciones normales.

Su reacción general es:

E = R, SO₃H, NO₃, X

• *reacciones del benceno mediante Adición al Anillo Aromático:*

• *Hidrogenación y Cloración:*

El anillo aromático se puede hidrogenar y clorar en condiciones drásticas.

La reacción del cloro con benceno en presencia de luz o altas temperaturas y presiones adiciona 3 moles de cloro por mol de benceno.

• ***Oxidación de Cadenas Laterales de Alquilo:***

La oxidación de la cadena lateral de alquilo en los alquilbencenos ($\text{Ar} - \text{R}$) se logra por:

- ◊ KMnO_4 en base acuosa.
- ◊ Ácido Crómico, H_2CrO_4 formado a partir de la reacción de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y H_2SO_4

Las reacciones requieren de un calentamiento vigoroso.

En el caso mas sencillo, el grupo metilo en el tolueno se oxida al grupo ácido carboxílico, $-\text{COOH}$.

Otros sustituyentes rara vez afectan esta reacción de oxidación, pero cuando hay varios grupos metilo, todos son oxidados de igual manera.

La reacción general es la siguiente:

• ***Halogenación de la Cadena Lateral de Alquilbencenos:***

Radicales Bencilo

Los alquilbencenos, $\text{Ar} - \text{C}$, contienen un anillo aromático y una cadena lateral alquilo. El anillo experimenta la sustitución electrofílica con reactivos iónicos, y los alcanos experimentan reacciones de sustitución por radicales libres. Por esto no debe sorprender que los alquilbencenos sufran ambas reacciones dependiendo de las condiciones de reacción empleadas.

Por ejemplo, el tolueno reacciona con cloro en presencia de cloruro férrico para dar lugar a la cloración del anillo. En tanto que con cloro en presencia de luz produce sustitución en el grupo metilo.

Resultado de la sustitución Resulta de la Halogenación

Electrofílica Aromática por radicales libres

en el grupo CH_3

Síntesis de Compuestos Aromáticos que Contienen Tres o Mas sustituyentes:

La síntesis de compuestos con tres o más sustituyentes requiere que se consideren efectos de la orientación y de la reactividad de los grupos del anillo. Para evaluar adecuadamente donde es más posible que valla un grupo entrante. Hay que considerar lo siguiente:

- ***Los sustituyentes que ya están en el anillo son los causantes de la orientación del grupo entrante. La orientación no depende mucho de la naturaleza del electrófilo entrante.***
- En algunos casos los sustituyentes presentes en el anillo orientan a un grupo entrante a la misma posición que ya ocupa uno de ellos.
- Cuando hay dos o más sustituyentes con diferente poder de activación, el que tiene mayor poder de activación por lo regular determina la orientación del grupo entrante.

Usos y Aplicaciones del Benceno:

Durante muchos años, la principal salida para el benzol fue como combustible de motores de automóviles, sobre todo mezclado con gasolina. Ese uso se extendió principalmente en Europa, donde se hicieron

minuciosas investigaciones sobre las mezclas de bencol y gasolina y sus efectos en el funcionamiento del motor. Antes de la segunda Guerra mundial , el orden de importancia de los usos del benceno era como sigue:

- Combustible para motores.
- Disolventes
- Materia prima para la industria química.

Durante la guerra , aumentaron muchísimo los usos químicos y llegaron a superar a todos los demás usos juntos.

Hay varias razones para el uso del bencol como combustible coadyuvante en los motores de compresión elevada.

El benceno tiene un valor antidetonante mayor que el de la gasolina. La volatilidad total relativamente elevada (vaporización rápida en el carburador) de las mezclas de bencol disminuye las dificultades para el arranque de los motores en tiempo frío observados con la gasolina ordinaria , y por la ausencia de componentes muy volátiles , el bencol es menos propenso a producir obstrucciones por formación de bolas de vapores en los conductos de combustible. Todos los combustibles para motores forman carbón al quemarse. El carbón formado por el bencol es blando y no adherente , y no se acumula en las paredes de los cilindros. El bencol sigue siendo empleado en el método de la ASTM para determinar el carácter detonante de los combustibles para motores.

La cloración del benceno da monoclorobenceno, que por hidrólisis se convierte en fenol. Así se fabrica gran cantidad de fenol en los E.U. La cloración puede prolongarse para dar diclorobencenos, de los cuales el más conocido es el para por su uso como insecticida y como preventivo de la polilla.

El Benceno se utiliza como constituyente de combustibles para motores, disolventes de grasas, aceites, pinturas y nueces en el grabado fotográfico de impresiones. También se utiliza como intermediario químico.

El Benceno también se usa en la manufactura de detergentes, explosivos, productos farmacéuticos y tinturas.

- Una lista parcial de ocupaciones con riesgo de exposiciones incluye:
- Fabricantes de ácido carbólico.
- Fabricantes de ácido maleico. .
- Fabricantes de baterías secas.
- Fabricantes de caucho.
- Fabricantes de colorantes.
- Fabricantes de detergentes.
- Fabricantes de estireno.
- Fabricantes de hexacloruro de benceno.
- Fabricantes de linóleo.
- Fabricantes de masilla.
- Fabricantes de nitrobenceno.
- Fabricantes de pegamentos.
- Impregnadores de productos de asbestos.
- Químicos.
- Soldadores.
- Terminadores de muebles.
- Trabajadores con clorobenceno.
- trabajadores de la industria petroquímica

Entre los usos del Benceno se encuentra la fabricación de medicamentos, tintes, detergentes, plásticos, explosivos, aplicaciones como disolventes, y en la síntesis de otros compuestos aromáticos. También como parasitocida en las heridas (veterinaria), como disolvente de lacas, ceras y aceites. En la Gasolina se emplea como antidetonante.