

El benceno se conoce desde 1825 y actualmente es quizá el compuesto orgánico estudiado mas a fondo y mejor conocido. La estructura de su molécula supuso un problema extraordinariamente difícil para los primeros químicos orgánicos, no porque tuviese complicación excesiva, sino mas bien por ser el primer caso de enlaces deslocalizados con el que se encontraron que no parecía encargar en lo que se sabía acerca de estructura molecular.

Los resultados de una gran cantidad de cuidadosas investigaciones condujeron a aquellos químicos a la conclusión de que el par de fórmulas de Kekulé era la mejor representación para el benceno. No fue posible comprender por qué se requerían dos fórmulas para describir la estructura del benceno hasta que aparecieron los conceptos de electrones deslocalizados y de resonancia, al final de la década de 1920. Ni tampoco estaba claro por qué el benceno era tan estable. Se aceptaban simplemente los hechos experimentales de que una molécula como el benceno, para la que podían escribirse dos fórmulas de

Kekulé, quedaba descrita mejor por la suma de ambas fórmulas y que cualquier compuesto similar exhibía una estabilidad mayor que los compuestos análogos para los que sólo se podía escribir una única estructura de Kekulé.

HALGONENACIÓN

La molécula de Br_2 es débilmente electrófila y por ello no reacciona con el benceno a una velocidad suficiente para que el proceso sea útil. Sin embargo la adición de un ácido de Lewis como catalizador hace que la reacción benceno-bromo transcurra rápidamente. La misión del ácido de Lewis es convertir el Br_2 débilmente electrofilo en Br^+ que es fuertemente electrofilo. Lo que ocurre luego no es la adición de dos átomos de bromo a un enlace doble sino la sustitución de un hidrogeno por un bromo:

La reacción del Br^+ con un alqueno es análoga a la del Br_2 con el mismo alqueno:

Ambos tipos de intermedios pueden formularse para la reacción entre el bromo y el benceno:

En el caso del benceno el ion carbonio no es tan poco favorable. La carga está deslocalizada sobre cinco átomos de carbono en vez de estar concentrada en uno. Si el bromo se adiciona también al carbono contiguo para dar un intermedio de tres centros, la carga quedaría más localizada sobre el bromo en vez de estar muy deslocalizada. Esto parece desfavorable y por tanto muy poco probable; se cree que el intermedio tiene de hecho la estructura de un ion carbonio abierto Esta clase de estructura como un intermedio definido de la reacción corresponde aun mínimo de energía en el diagrama de la coordenada de reacción, fue propuesto por Wheland hace muchos años por lo que se le conoce como intermedio de Wheland. Este intermedio de Wheland puede ser atacado por el ion bromuro para dar el dibromoderivado:

O bien el ataque del ion bromuro puede transcurrir actuando como una base y extrayendo un protón del carbono donde está unido ya el bromo como se indica a continuación:

La mejor demostración de que el intermedio de Wheland es en efecto un intermedio no un simple estado de transición procede de los efectos isotópicos. En la mayoría de las reacciones de sustitución electrófila del benceno la velocidad de la reacción es la misma independientemente de que el electrófilo reemplace a un hidrógeno, a un deuterio o a un tritio. Por lo tanto el enlace C-H no debe romperse en la etapa lenta de la reacción. Tienen que existir forzosamente dos etapas, una lenta y otra independiente en la que se rompa el enlace C-H . Puesto que los enlaces C-H del benceno no tienen ninguna tendencia a romperse espontáneamente, esa etapa debe ir a continuación de la otra . Estos hechos exigen que el diagrama de la coordenada de la reacción para la sustitución electrofila del benceno sea como en la siguiente figura:

El mecanismo completo de la bromación del benceno puede formularse así:

El benceno y otros compuestos aromáticos experimentan de una forma análoga una reacción de cloración en presencia de catalizadores adecuados. La reacción entre el cloro y un ácido de Lewis produce un ion cloronio Cl^+ que ataca al anillo aromático como lo hace el Br^+ .

NITRACIÓN

La nitración del benceno puede llevarse a cabo mezclando ácido nítrico con benceno, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, y calentando la mezcla:

Esta reacción es una sustitución electrófila análoga a las halogenaciones recién discutidas. El agente electrófilo es el NO_2^+ ; los ácidos nítrico y sulfúrico se limitan a producir el NO_2^+ .

La sustitución electrófila comienza cuando el ácido sulfúrico, por ser extraordinariamente fuerte, protona al nítrico dando H_2NO_3^+ que puede perder agua para formar NO_2^+ . El ácido sulfúrico facilita esta última reacción capturando el agua formada. Entonces el ion NO_2^+ ataca al anillo del benceno y después ocurren los pasos ya conocidos. Podemos formular el mecanismo completo así:

SULFUNACIÓN

El benceno reacciona lentamente con el ácido sulfúrico a temperaturas elevadas. El producto de la reacción es el ácido bencenosulfónico:

El mecanismo de la reacción implica la formación del trióxido de azufre (SO_3) a partir del ácido sulfúrico. El trióxido de azufre es un electrófilo relativamente fuerte porque el átomo de azufre necesita más electrones y ataca al anillo bencénico de la forma acostumbrada. La producción del trióxido de azufre a partir del ácido sulfúrico y los pasos restantes de la reacción suceden así:

La reacción transcurre más fácilmente si se emplea ácido sulfúrico undamentalmente en vez del concentrado porque la concentración de SO_3 es mayor. Si se diluye el ácido sulfúrico con agua se solvata y desactiva tanto que la reacción no tiene lugar.

Tampoco tiene lugar la sulfonación si el ácido sulfúrico se diluye con ácido nítrico, pues entonces se verifica la nitración. La sulfonación del benceno se diferencia algo de las reacciones discutidas previamente ya que es reversible a temperaturas elevadas. Si se trata el ácido bencenosulfónico con vapor sobrecalentado se convierte en benceno y ácido sulfúrico:

La sulfonación también se diferencia de las otras sustituciones electrófilas aromáticas del benceno en que se observa un pequeño efecto isotópico cuando se emplean bencenos deuterados. Como el efecto es pequeño, parece que las barreras energéticas para el ataque por el SO_3 y para la eliminación del protón son de una magnitud similar.

BIBLIOGRAFÍA

*Principios de Química

Dic Kerson; Gray Darensbourg, M.; Darensbours, D.

Ed Reverté 3ªed., Barcelona, 1989

*Química. Preuniversitario

Ortin, José

Ed. Tibidabo, Barcelona 1964

*Química Organica

Alhinger, Cava de Jongh, Johnson; Lebel, Stevens

Ed. Barcelona, 1988

DIRECCIONES DE INTERNET CONSULTADAS:

<http://www.demo.cs.brandeis.edu>