

SESIÓN 26 — Sustitución electrofílica aromática: mecanismo general y por qué el benceno sustituye en vez de adicionar

Química III · U1 RAP2 — Benceno y aromaticos (12 sesiones de 1h)

Generado por PDF Project

Contexto

RAP 2

De la nomenclatura a la reacción

Ya nombramos benceno y derivados (Sesiones 23-25). El RAP 2 también exige conocer reacciones de aromáticos. Hoy: el mecanismo rey, la sustitución electrofílica aromática (SEA), y por qué el benceno sustituye y no adiciona.

DUR ACI ÓN

60 min

- 5 min activación.
- 15 min el dilema: adición vs sustitución.
- 15 min mecanismo general SEA (dos etapas).
- 15 min ejemplos: nitración, halogenación, sulfonación, alquilación.
- 10 min ejercicio resuelto.

Objetivos de aprendizaje

OBJ

Al finalizar

- Explica por qué el benceno prefiere sustitución sobre adición (estabilidad aromática).
- Describe el mecanismo SEA: formación del complejo sigma (arenio) y recuperación de aromaticidad.
- Nombra y escribe las reacciones de: halogenación, nitración, sulfonación y alquilación de Friedel-Crafts.
- Relaciona estas reacciones con el impacto ambiental (RAP 2).

Activación de conocimientos previos

ACT

Sonda

- ¿Qué es adición? (vista en alquenos: Br₂, H₂, HX).
- ¿Qué es sustitución? (vista en alcanos: halogenación radicalaria).
- ¿Qué pasa con la aromaticidad si rompemos el anillo para adicionar? (se PIERDE la estabilización).

Recapitule del RAP 1 que los alquenos reaccionan por adición electrofílica porque el doble enlace es rico en electrones pi y vulnerable. El benceno también es rico en pi... pero hay un giro.

El dilema: ¿por qué no adiciona?

El benceno es rico en electrones pi

DIL1

El anillo deslocalizado atrae a reactivos electrofílicos (como los alquenos). Un electrófilo ataca y FORMARÍA un carbocatión ciclohexadienilo (complejo sigma). En esa etapa el anillo perdió su aromaticidad (un carbono pasa a sp^3). Eso cuesta ~ 150 kJ/mol de energía de resonancia.

La clave: recuperar la aromaticidad

DIL2

El carbocatión intermedio puede perder un protón (H^+) desde el carbono atacado, devolviendo el sistema pi continuo y recuperando la aromaticidad. Por eso el producto final es de sustitución (un H sale, el E entra), no de adición. La adición dejaría un anillo no aromático permanente $\rightarrow$ energéticamente desfavorable.

Mensaje central: el benceno "defiende" su aromaticidad. Adicionar = destruir la nube pi para siempre en ese paso; sustituir = destruirla solo transitoriamente y restaurarla.

Mecanismo general de la SEA

MEC 1

Etapa 1 — Ataque electrofílico

Un electrófilo fuerte (E^+) ataca el anillo y se forma el complejo sigma (ión arenio), un carbocatión no aromático donde el carbono atacado es sp^3 . Es la etapa lenta (controla la velocidad).

$\text{anillo}(\pi) + E^+ \rightarrow \text{complejo sigma (carbocatión ciclohexadienilo)}$

MEC 2

Etapa 2 — Pérdida de protón

Una base (A^-) arranca el H^+ del carbono que recibió a E. Los electrones del enlace C-H se reincorporan al sistema pi, restaurando la aromaticidad. Producto: aril-E + HA.

$\text{complejo sigma} + A^- \rightarrow \text{aryl-E} + HA$

**MEC
3**

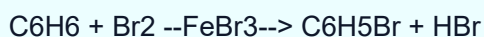
Catálisis ácida

Casi siempre se necesita un catalizador ácido de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 , H_2SO_4) o protónico para generar el electrófilo suficientemente fuerte (p. ej. NO_2^+ a partir de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, o Br^+ a partir de $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$).

Las cuatro reacciones del RAP 2

**REA
1**

Halogenación



Electrófilo: Br^+ (generado por FeBr_3). Producto: bromobenceno.

**REA
2**

Nitración



Electrófilo: NO_2^+ (nitronio), generado por $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$. Producto: nitrobenceno. (De aquí parte el TNT, Sesión 25).

**REA
3**

Sulfonación



Electrófilo: SO_3 (o HSO_3^+). Producto: ácido bencenosulfónico. Reversible: con agua caliente y ácido se desulfona.

**REA
4**

Alquilación de Friedel-Crafts



Electrófilo: carbocatión (CH_3^+) generado por AlCl_3 . Producto: tolueno. (Polialquilación posible; requiere cuidado).

Nota: la acilación de Friedel-Crafts ($\text{RCOCl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{aril-cetona}$) también es SEA, pero en el RAP 2 basta con la alquilación como ejemplo.

Ejercicio resuelto

Mecanismo y producto

Tip aplicado: ataque $\rightarrow$ complejo sigma $\rightarrow$ pierde H^+

Enunciado: 1) Escriba la ecuación de la nitración del benceno y nombre el electrófilo. 2) Explique en dos frases por qué el producto de la nitración es nitrobenceno (sustitución) y no el adducto de adición $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2\text{H}$ (rompiendo el anillo). 3) ¿Qué catalizador y qué electrófilo intervienen en la bromación? Resolución: 1) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Electrófilo: ion nitronio (NO_2^+), formado por $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$. 2) Tras el ataque de NO_2^+ se forma un carbocatión (complejo sigma) que no aromático; para minimizar energía pierde H^+ y recupera la aromaticidad, dando nitrobenceno. Si adicionara, el anillo quedaría sin aromaticidad de forma permanente, pagando $\sim 150 \text{ kJ/mol}$ de estabilización $\rightarrow$ improbable. 3) Catalizador: FeBr_3 (o Fe); electrófilo: Br^+ (bromonio), generado por $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3 \rightarrow \text{Br}^+ + \text{FeBr}_4^-$.

Orientación (avance)

En sesiones siguientes veremos que los sustituyentes ya presentes dirigen la siguiente sustitución (grupos activantes/desactivantes, orto/para vs meta). Por ahora el benceno mismo da un solo producto monosustituido. No anticipe reglas de orientación hoy para no saturar.

Cierre y resumen

CIE
RRE

Lo esencial

- El benceno sustituye (no adiciona) para conservar su aromaticidad.
- Mecanismo SEA: (1) ataque de E^+ $\rightarrow$ complejo sigma (carbocatión, lenta); (2) pérdida de H^+ $\rightarrow$ se restaura la nube π .
- Reacciones: halogenación, nitración, sulfonación, alquilación de Friedel-Crafts.
- Todas requieren un electrófilo fuerte, generado con ácido/catalizador de Lewis.

Impacto ecológico (RAP 2)

AM
B

La nitración y halogenación producen residuos ácidos y compuestos tóxicos (nitrobenceno, clorobenzenos). La industria debe neutralizar $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y tratar efluentes: el benceno mismo es carcinógeno y contaminante del aire (criterio CTSA del programa).

Tarea: escribir las cuatro ecuaciones SEA vistas, con su catalizador y electrófilo.