

Halogenación del benceno

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

Generado por PDF Project

Objetivos de la sesión

RAP
2

Lo que el alumno logrará hoy

- Explicar por qué el benceno requiere un catalizador de Lewis para halogenarse.
- Describir paso a paso el mecanismo de sustitución electrofílica aromática (SEA) para la halogenación.
- Identificar el electrófilo real y el papel del halogenuro de hierro (FeBr_3 o FeCl_3).
- Escribir y balancear la ecuación global de la reacción.

Activación de conocimientos previos

REP
ASA

Conceptos que ya deben tener claros

- El benceno (C_6H_6) es un hidrocarburo aromático cuya estabilidad se debe a la deslocalización de 6 electrones π en un anillo conjugado (aromaticidad de Hückel, $4n+2$ con $n=1$).
- En sesiones previas se vio que el anillo aromático es rico en electrones pero ****estable****, por lo que no reacciona por adición (como los alquenos) sino por sustitución que conserva la aromaticidad.
- Un ácido de Lewis acepta un par de electrones (ej. BF_3 , AlCl_3 , FeBr_3).

Docente: inicie con la pregunta disparadora: "Si el benceno tiene electrones π como un alqueno, ¿por qué no reacciona con Br_2 en oscuridad como el ciclohexeno?". Espere que reconozcan la estabilidad aromática.

Desarrollo riguroso

La halogenación del benceno es un caso particular de sustitución electrofílica aromática (SEA). El benceno no reacciona con halógenos (Cl_2 , Br_2) en condiciones ordinarias porque la adición destruiría la aromaticidad. Se necesita un ácido de Lewis que genere un electrófilo fuerte capaz de atacar al anillo.

El catalizador: FeBr3

CAT

El bromo molecular (Br_2) es apolar y un electrófilo demasiado débil. Al ponerlo en contacto con el tribromuro de hierro(III), FeBr_3 (o FeCl_3 para cloración), se forma un complejo donador-aceptador: $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3 \rightarrow [\text{Br}-\text{Br}-\text{FeBr}_3]$ (complejo polarizado) El FeBr_3 , como ácido de Lewis, acepta el par de electrones del bromo y polariza fuertemente el enlace $\text{Br}-\text{Br}$, facilitando la ruptura heterolítica que libera el electrófilo bromonio (Br^+) y el anión $[\text{FeBr}_4]^-$.

El electrófilo real

E+

$\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3 \rightarrow \text{Br}^+ + [\text{FeBr}_4]^-$ El verdadero agente que ataca al anillo no es el Br_2 neutro, sino el catión bromonio Br^+ . Esta es la idea central: el catalizador crea el electrófilo.

Formación del catión arenio (intermediario sigma)

PAS
O1

Un par del sistema π del benceno ataca al Br^+ , formando un enlace $\text{C}-\text{Br}$. El anillo pierde su aromaticidad temporalmente y se genera el catión arenio (también llamado catión de Wheland o complejo sigma). Este intermediario es un carbocatión resonante con la carga positiva distribuida en tres átomos de carbono. $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}]^+$ (catión arenio) + $[\text{FeBr}_4]^-$

Desprotonación y recuperación de la aromaticidad

PAS
O2

La base $[\text{FeBr}_4]^-$ (o Br^-) arranca el protón del carbono que ahora lleva el bromo. El par de electrones del enlace $\text{C}-\text{H}$ regresa al sistema π , restaurando la aromaticidad y formando el producto final: bromobenceno. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}]^+ + [\text{FeBr}_4]^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} + \text{FeBr}_3$

GLO
BAL

Ecuación global balanceada

$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{-(\text{FeBr}_3)} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ Obsérvese que el FeBr_3 se regenera: actúa como catalizador auténtico. El HBr es el subproducto ácido.

Errores frecuentes del alumno

- Creer que el producto es un dibromuro por adición: recuérdelos que NO hay adición, hay sustitución (un H sale, un Br entra).
- Escribir Br_2 como el electrófilo directo: enfatice que el electrófilo es Br^+ generado por FeBr_3 .
- Para cloración uses FeCl_3 ; para yodación la reacción es desfavorable (el I^+ es mal electrófilo y el HI reduce el producto), y la fluoración es violenta y poco controlable.

Ejercicio resuelto

Halogenación del benceno

Tip aplicado: sigue los 3 pasos del mecanismo

Enunciado: Escriba la ecuación global de la cloración del benceno con Cl_2 en presencia de FeCl_3 , indique el electrófilo formado y describa brevemente por qué la reacción requiere el catalizador. Resolución: 1. Electrófilo formado: el catión clorio Cl^+ , generado por el complejo $\text{Cl}_2\text{-FeCl}_3$: $\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^+ + [\text{FeCl}_4]^-$ 2. Ataque del benceno y formación del catión arenio: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}]^+$ (catión arenio) 3. Desprotonación y regeneración del catalizador: $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}]^+ + [\text{FeCl}_4]^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl} + \text{FeCl}_3$ 4. Ecuación global balanceada: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{(\text{FeCl}_3)} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ El catalizador es necesario porque Cl_2 es apolar y un electrófilo demasiado débil para romper la estabilidad aromática del benceno; FeCl_3 polariza el enlace Cl-Cl y crea el Cl^+ , que sí es capaz de atacar al anillo rico en electrones. El FeCl_3 se regenera al final, por lo que es un catalizador.

Cierre de la sesión

CIE
RRA

Síntesis

- La halogenación del benceno es SEA: el anillo conserva su aromaticidad.
- $\text{FeBr}_3/\text{FeCl}_3$ genera el electrófilo X^+ a partir del halógeno molecular.
- El intermediario es el catión arenio, no un producto de adición.
- El subproducto es HX ; el catalizador se regenera.

Tarea: investigue los nombres y usos industriales del clorobenceno y bromobenceno, y anote por qué el yodo no reacciona fácilmente (recuerde potenciales de oxidación-reducción). La próxima sesión haremos la Práctica 6 en el laboratorio: ¡revise el manejo seguro del benceno!

Seguridad transversal

El benceno es cancerígeno (grupo 1 de la IARC). En toda práctica debe haber campana de extracción, guantes de nitrilo y uso obligatorio de goggles. Nunca manipule benceno en mesón abierto.