

# Sulfonación y nitración del benceno

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

Generado por PDF Project

## Objetivos de la sesión

RAP  
2

### Logros de la clase

- Describir la sulfonación del benceno con ácido sulfúrico fumante y explicar su reversibilidad.
- Explicar la formación del ión nitronio ( $\text{NO}_2^+$ ) en la mezcla nitrante.
- Comparar ambas reacciones como casos de sustitución electrofílica aromática (SEA).
- Escribir y balancear las ecuaciones globales de cada proceso.

## Activación de conocimientos previos

REP  
ASA

### Base necesaria

- El benceno reacciona por SEA conservando la aromaticidad (visto en halogenación con  $\text{FeBr}_3$ ).
- Un electrófilo es una especie deficiente en electrones que ataca al anillo rico en densidad  $\pi$ .
- Las mezclas ácido fuerte + ácido fuerte pueden generar cationes activos (electrófilos).

Docente: pregunte "¿Qué pasaría si en lugar de  $\text{Br}^+$  quisiéramos poner un grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  o un  $-\text{NO}_2$  en el anillo? ¿Cómo se genera ese electrófilo?" Déjeles intuir que se requiere un agente sulfonante o nitrante.

## Desarrollo riguroso

SUL  
F

### Sulfonación del benceno

La sulfonación introduce el grupo sulfónico  $-\text{SO}_3\text{H}$  mediante ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o, más eficazmente, ácido sulfúrico fumante (oleum, que contiene trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ , disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). El electrófilo es la molécula de  $\text{SO}_3$  (o el catión sulfonio  $[\text{HSO}_3]^+$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro). El  $\text{SO}_3$  es fuertemente electrofílico porque el azufre está deshabitado (tiene solo 6 electrones de valencia enlaces):  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  (ácido bencenosulfónico) Con oleum la reacción es más rápida porque hay más  $\text{SO}_3$  disponible:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (oleum)  $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$

### La reversibilidad (¡clave!)

REV

A diferencia de la halogenación, la sulfonación es reversible. El grupo  $-SO_3H$  puede eliminarse calentando el ácido bencenosulfónico con vapor de agua o ácido diluido (hidrólisis):  $C_6H_5SO_3H + H_2O \xrightarrow{\text{calor}} C_6H_6 + H_2SO_4$  Esta reversibilidad es útil en síntesis: el grupo  $-SO_3H$  se usa como "bloqueador" temporal de posiciones en el anillo y luego se retira. Es una propiedad distintiva que el alumno debe contrastar con la halogenación (irreversible).

### Nitración del benceno

NIT

La nitración introduce el grupo nitro  $-NO_2$  usando la mezcla nitrante: ácido nítrico concentrado ( $HNO_3$ ) + ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ). El  $H_2SO_4$  actúa como ácido más fuerte y protona al  $HNO_3$ ; luego se deshidrata para formar el ión nitronio  $NO_2^+$ , el verdadero electrófilo:  $HNO_3 + 2 H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + [H_2SO_4 \cdot NO_3]^- + H_2SO_4$  (o simplificando)  $HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$  El  $NO_2^+$  (ión nitronio) es lineal y fuertemente electrofílico. Ataca al benceno formando el catión arenio, que se desprotona para dar nitrobenzén:  $C_6H_6 + NO_2^+ \rightarrow [C_6H_6NO_2]^+$  (catión arenio)  $[C_6H_6NO_2]^+ + HSO_4^- \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2SO_4$  Ecuación global:  $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4 \text{ conc.})} C_6H_5NO_2 + H_2O$

CO  
MPA  
RA

### Cuadro comparativo (en tarjetas, no tabla)

- Halogenación: electrófilo  $Br^+/Cl^+$ , catalizador  $FeX_3$ , irreversible.
- Sulfonación: electrófilo  $SO_3$ , oleum, REVERSIBLE.
- Nitración: electrófilo  $NO_2^+$ , mezcla  $HNO_3/H_2SO_4$ , irreversible.

#### Errores comunes

- Decir que el electrófilo de la nitración es el  $HNO_3$ : corrija, es el  $NO_2^+$  generado por deshidratación.
- Olvidar que la sulfonación reversible sirve para proteger posiciones del anillo.
- Confundir "ácido sulfúrico fumante" con "sulfúrico diluido": solo el oleum (con  $SO_3$ ) sulfona eficientemente al benceno.

## Ejercicio resuelto

### Nitración paso a paso

Tip aplicado: primero escriba la formación del  $NO_2^+$

Enunciado: Escriba cómo se forma el ión nitronio a partir de la mezcla nitrante y plantee la ecuación global de la nitración del benceno. Explique por qué el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es imprescindible.

Resolución: 1. Formación del electrófilo (deshidratación del ácido nítrico por el ácido sulfúrico, que es más fuerte):  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{HSO}_4^-$   $\text{H}_2\text{NO}_3^+ \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  (En conjunto:  $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ , o  $\text{NO}_2^+ + 2 \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ) 2. Ataque al benceno y catión arenio:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2^+ \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]^+$  3. Desprotonación:  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2]^+ + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  4. Ecuación global:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc.})} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es imprescindible porque, al ser un ácido más fuerte, protona y deshidrata al HNO<sub>3</sub> para generar el ión nitronio NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, que es el único electrófilo capaz de atacar el anillo aromático. Sin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el HNO<sub>3</sub> solo no produce nitración útil.

## Cierre de la sesión

CIE  
RRA

### Síntesis

- Sulfonación (SO<sub>3</sub>/oleum) y nitración (NO<sub>2</sub><sup>+</sup> en mezcla nitrante) son SEA.
- La sulfonación es reversible: útil como grupo protector.
- El NO<sub>2</sub><sup>+</sup> es el electrófilo de la nitración; el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lo genera.
- Productos: ácido bencenosulfónico y nitrobenzeno.

Tarea: investigue un uso industrial del nitrobenzeno (síntesis de anilina) y del ácido bencenosulfónico (detergentes). La próxima sesión realizaremos la Práctica 7 en el laboratorio. Recuerde: nitrobenzeno y benceno son tóxicos; usaremos cantidades de demostración bajo campana.

### Seguridad

El nitrobenzeno es tóxico y el benceno carcinógeno. La mezcla nitrante es altamente corrosiva. Toda manipulación en campana, con goggles y guantes.