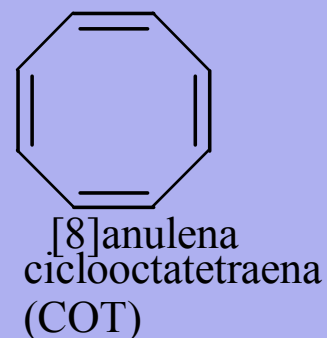
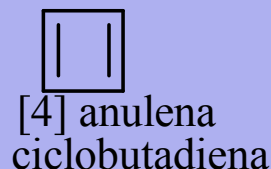


**Anulene. Arene**

# Anulene

## SISTEME DIENICE CICLICE:ANULENE

( *anulum*=inel în lat.).



Anulene cu **caracter nearomatic**, ce prezintă caracteristicile: sunt poliene ciclice reactive, au caracter nesaturat, dau reacții de adiție, siteză dien, au energii de conjugare mici și în spectrul RMN semnalele protonilor apar la  $\delta=5-6$  ppm (ca la achene). Conform regulii lui Huckel, anulenele nearomatice vor avea 4,8,12 electroni  $\pi$ .

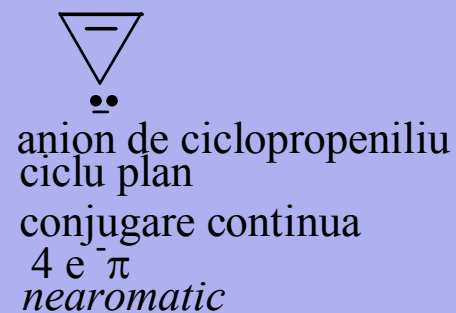
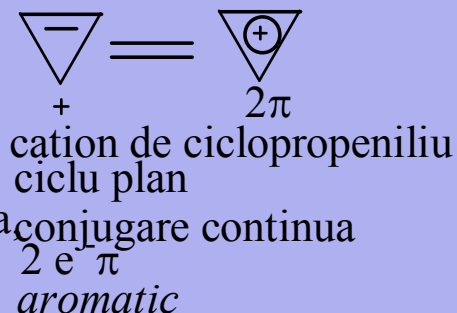
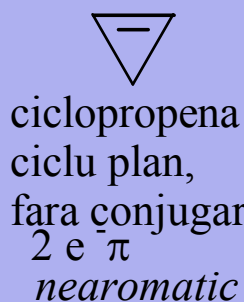
Anulene cu caracter **aromatic**, ce au proprietăți caracteristice benzenului și sunt cunoscute sub numele de compuși aromatici.

# Anulene

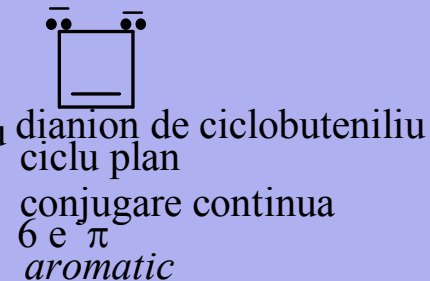
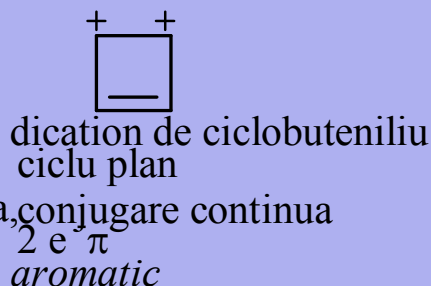
## Regula lui Huckel aplicată anulenelor simple

Conform regulii lui Huckel,  $[4n+2]$  electroni  $\pi$ , pentru  $n=0$  ( $2 e-\pi$ ) vom avea următoarele cazuri:

### cationul de ciclopropeniliu



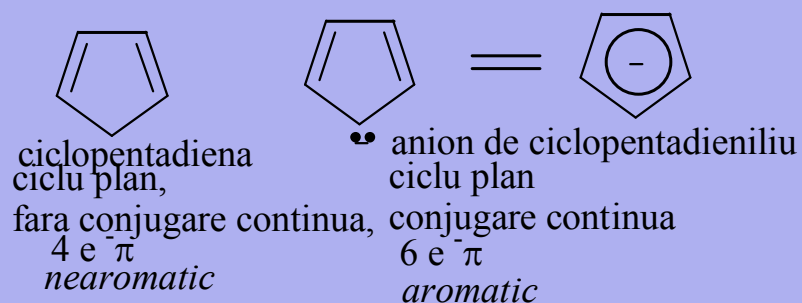
### cationul de ciclobuteniliu



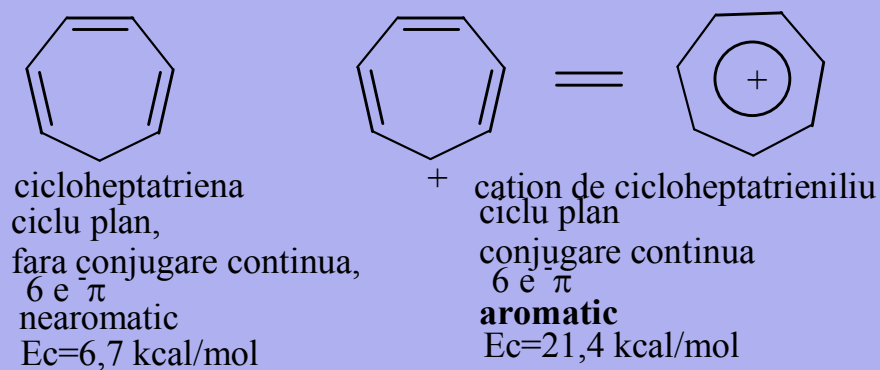
# Anulene

Pentru  $n=1$ , deci  $6 e-\pi$

anionul de ciclopentadieniliu:  $C_5H_5^-$

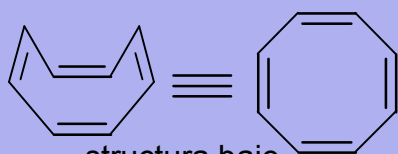
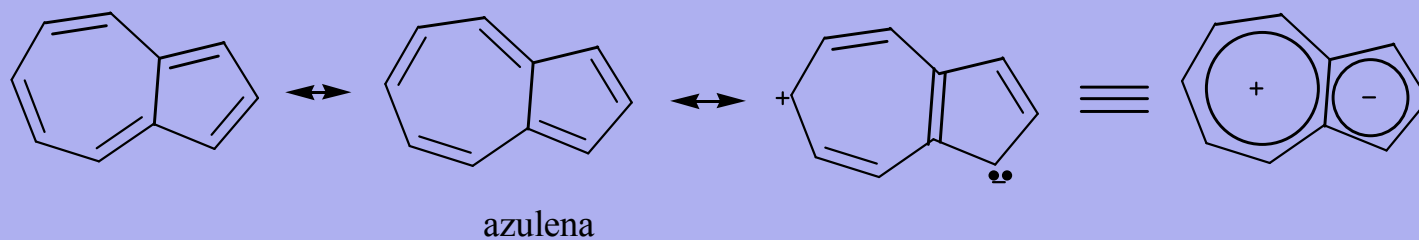


cationul cicloheptatrieniliu (tropiliu) :  $C_7H_7^+$



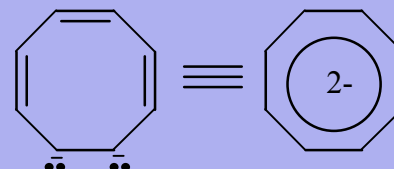
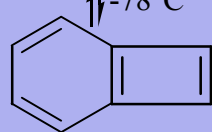
# Anulene

Pentru  $n=2$  ,  $10 e \pi$ , putem exemplifica cu:



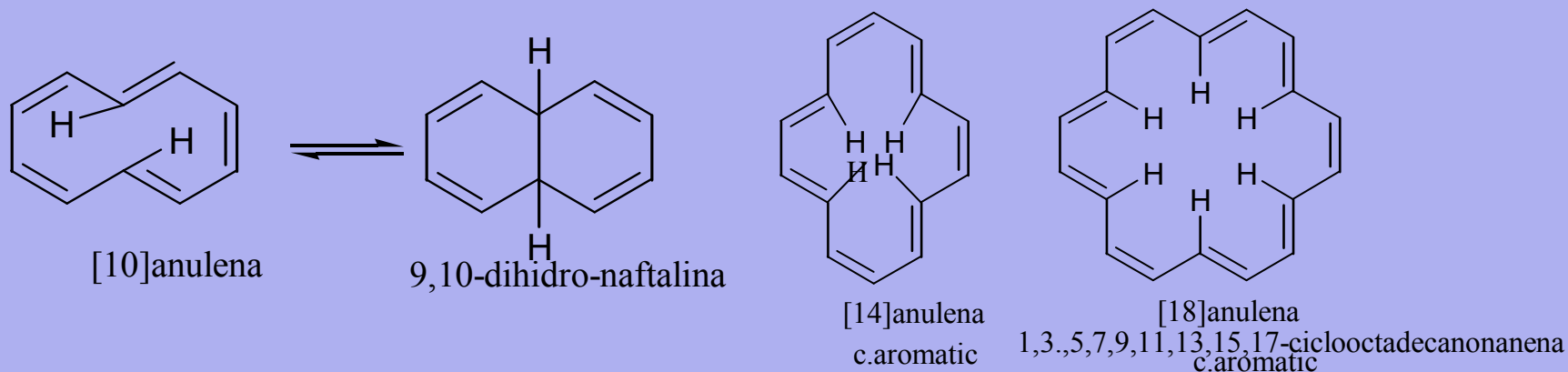
structura baie  
 $8 e \pi$   
*nearomatic*

in echilibru dinamic  
cu tautomerul de  
valenta biciclic



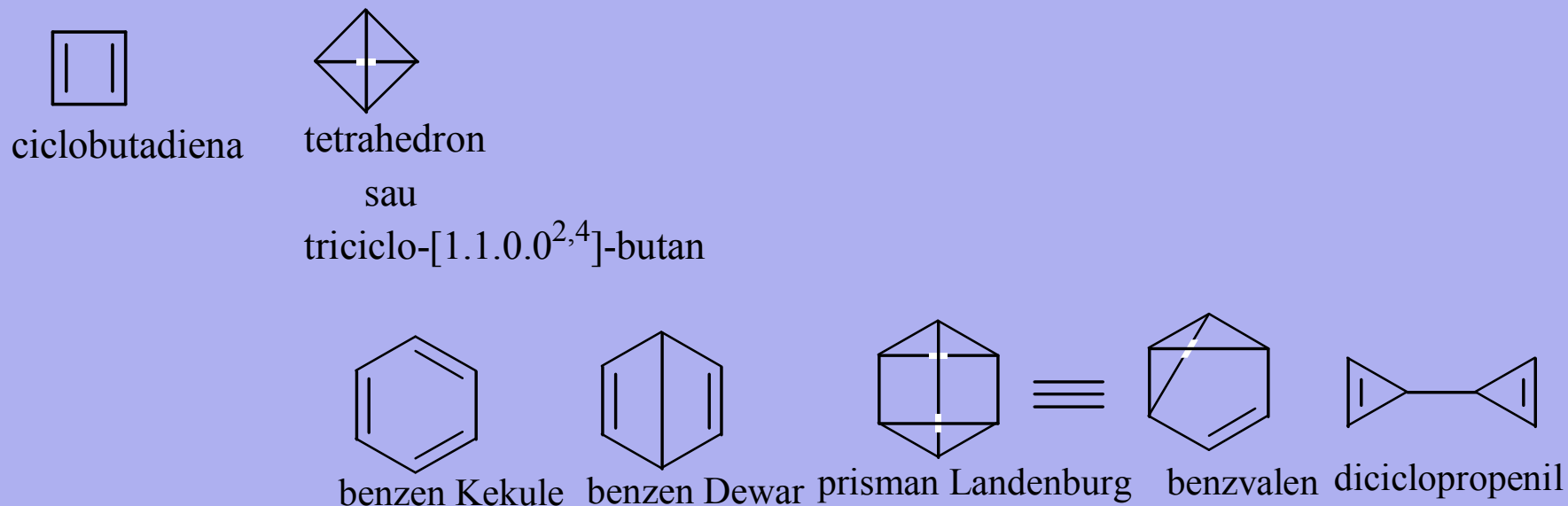
structura plana  
 $10 e \pi$   
*aromatic*

# Anulene



## Izomeri de valență ai anulenelor

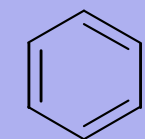
Izomerii cu aceeași formulă moleculară  $(CH)_n$



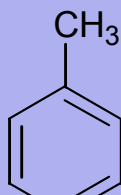
# Arene

## HIDROCARBURI AROMATICE MONOCICLICE

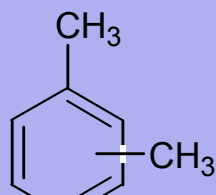
### Clasificare. Nomenclatură



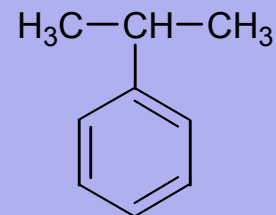
benzen Kekule



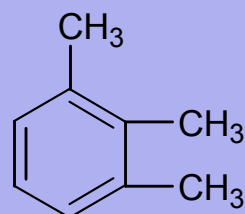
toluen



o,m,p-xilen  
(1,2-, 1,3-, 1,4-dimetil- xilen)

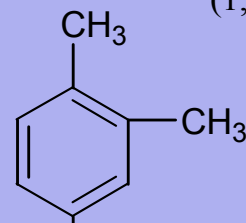


cumen  
(izopropilbenzen)

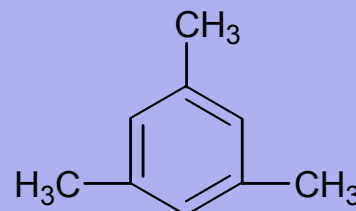


hemimeliten

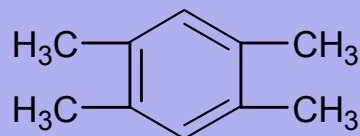
(1,2,3-trimetilbenzen)



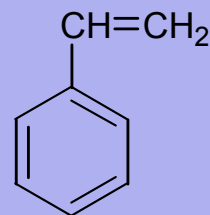
pseudocumen  
(1,2,4-trimetilbenzen)



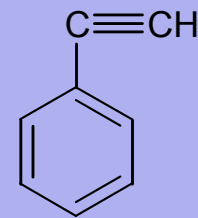
mezitilen  
(1,3,5-trimetilbenzen)



duren  
(1,2,4,5-tetrametilbenzen)



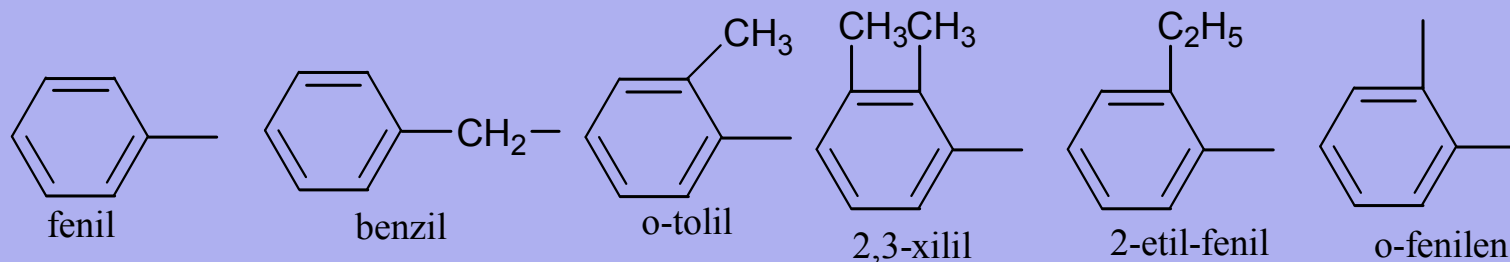
stiren  
(vinilbenzen)



fenilacetilena

# Arene

## Radicalii



## Structura benzenului

Faraday în 1825 din amestecul uleios ce condensează din gazul de iluminat.

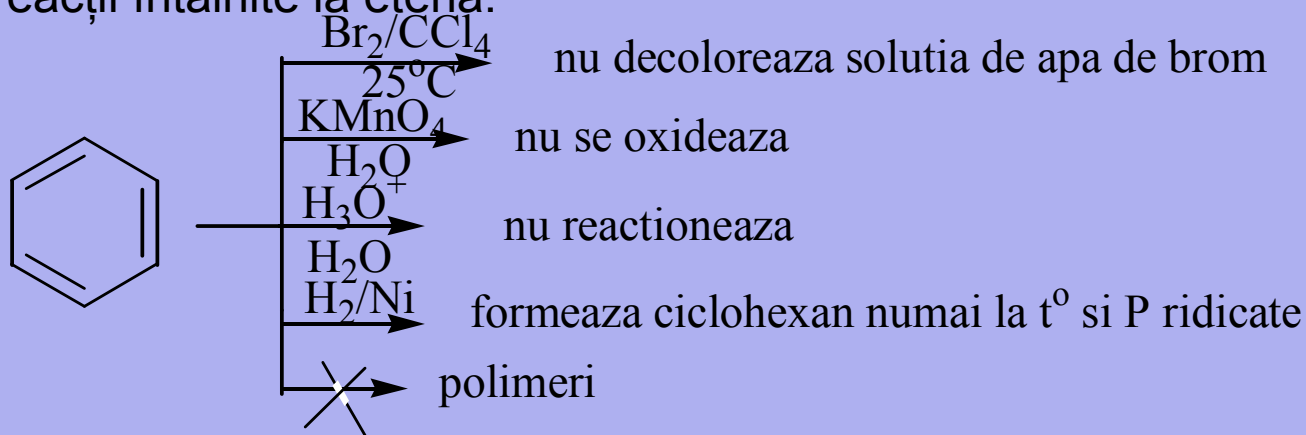
În 1834, Mitcherlich îl sintetizează prin decarboxilarea acidului benzoic obținut la rândul său din rășina extrasă din *styrex bezoe* și l-a numit *benzin*.



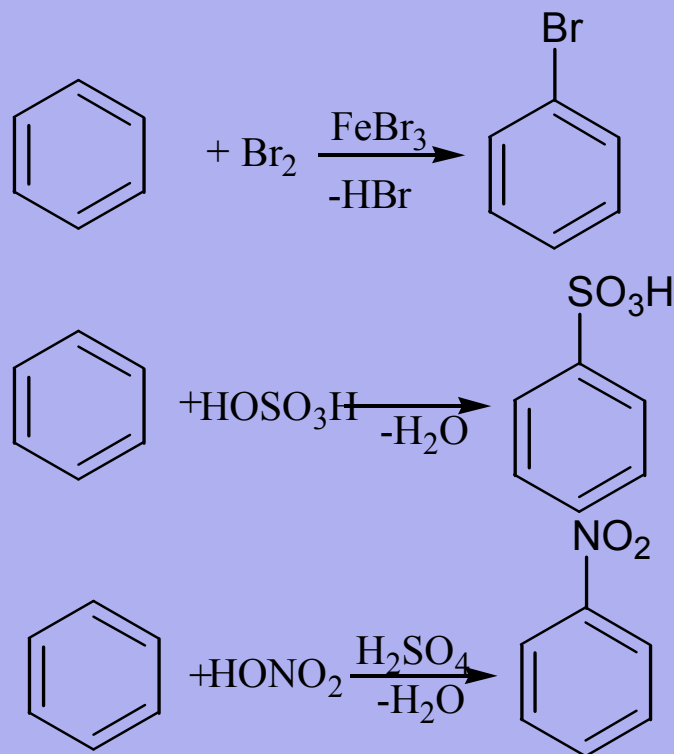
# Arene

## Formulele Kekule. Proprietățile benzenului

a. nu dă reacții întâlnite la etenă:

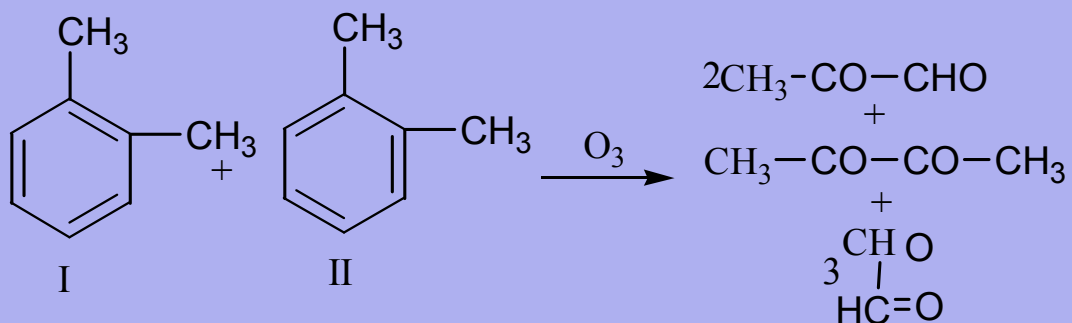


b. halogenii, acidul sulfuric și azotic, în loc de reacții de adiție dau cu benzenul, ușor și cu randamente mari, reacții de substituție

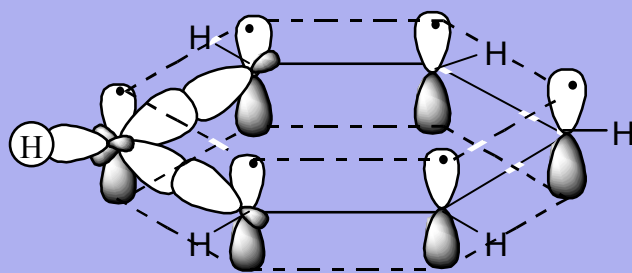


# Arene

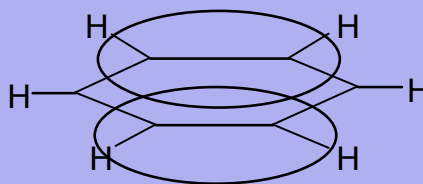
## Echivalența legăturilor C-C în benzen



## Geometria moleculei de benzen



geometria moleculei



fuziunea orbitalilor p in  
molecula benzenului  
da nastere unor  
orbitali moleculari extinsi

# Arene

## Caracteristici spectrale

În spectrul RMN, datorită curentului de inel, hidrocarburile aromatice sunt dezecranate; protonii din benzen dau un singur semnal la  $\delta = 7,24$  ppm. Alți compuși aromatici substituiți au semnale complexe, la  $\delta=7-8$  ppm.

În spectrul IR, benzile de absorbție ale vibrațiilor de valență  $\nu$ C-C aromatic, la 1450-1600 $\text{cm}^{-1}$  și  $\nu$ C-H din nucleul aromatic, în regiunea 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$ .

## Proprietăți fizice

Benzenul și derivații săi tind să fie mult mai simetrici decât omologii alifatici și au puncte de topire mai ridicate. De exemplu, benzenul se topește la 60C în timp ce hexanul, la -95oC. Izomerii para au puncte de topire mai ridicate decât cei orto și meta.

Benzenul și alte hidrocarburi aromatice sunt ușor mai dense decât omologii nearomatici dar sunt mai puțin dense decât apa. Derivații halogenați ai benzenului sunt mai denși decât apa. Hidrocarburile aromatice sunt în general insolubile în apă în timp ce unii derivați cu grupări puternic polare (fenol, acid benzoic, etc) sunt ușor solubile în apă.

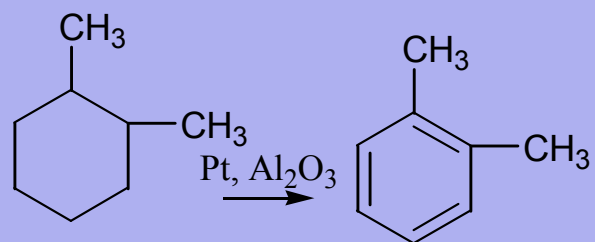
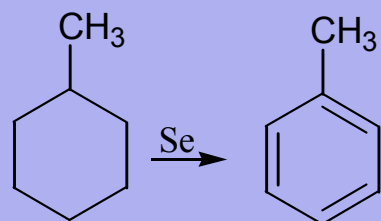
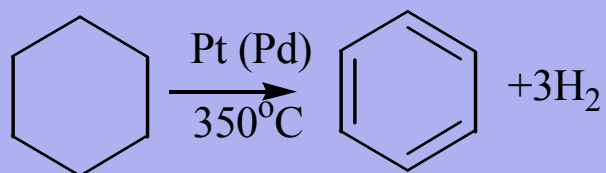
# Arene

Surse naturale pentru obținerea hidrocarburilor aromatice

*a. Izolarea hidrocarburilor aromatice din produsele cocsificării cărbunilor*

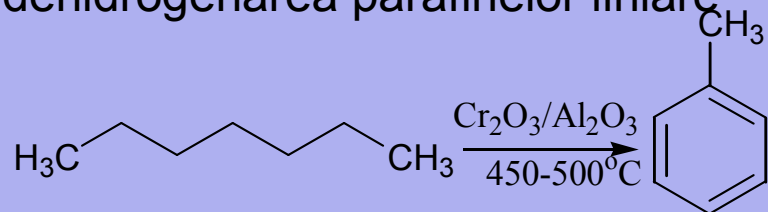
*b. Obținerea hidrocarburilor aromatice din petrol*

În procesele de reformare catalitică au loc reacțiile:  
aromatizare prin dehidrogenarea cicloparafinelor:

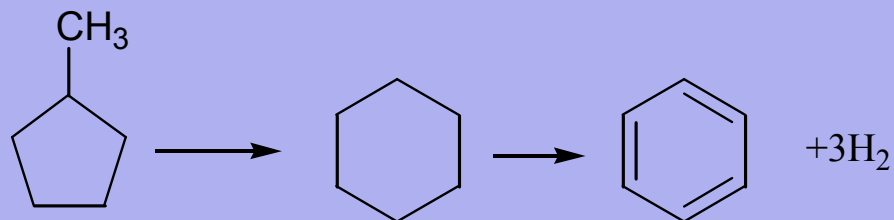


# Arene

- dehidrogenarea parafinelor liniare

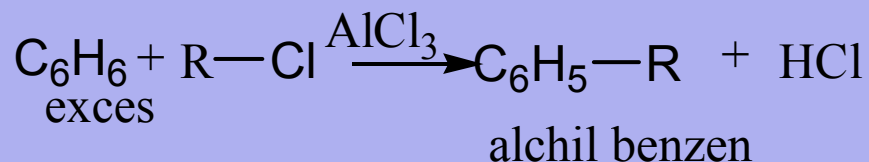


- dehidroizomerizarea cicloparafinelor



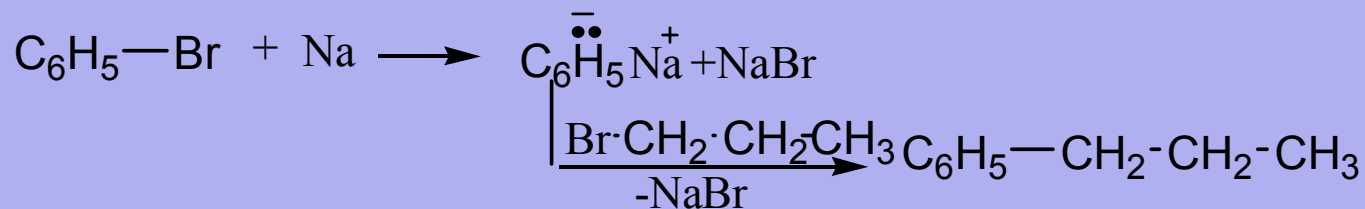
## Metode de sinteză

**Alchilarea Friedel – Crafts a benzenului** conduce la derivați substituiți ai benzenului:



**Din compuși organometalici**

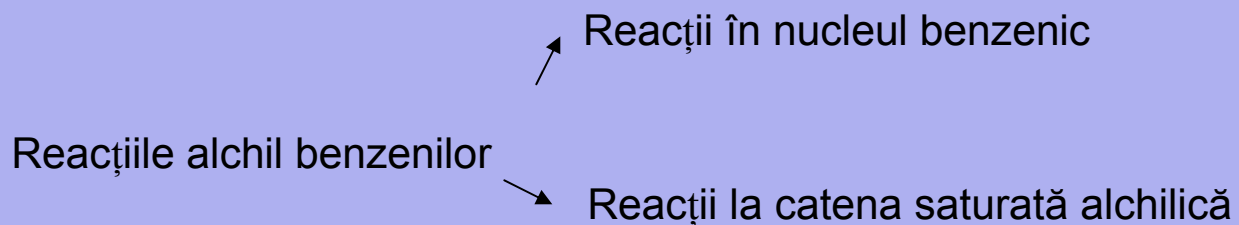
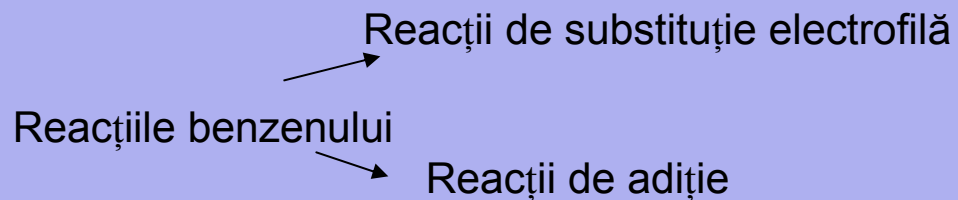
**a. Reacția Wurz –Wittig:**



# Arene

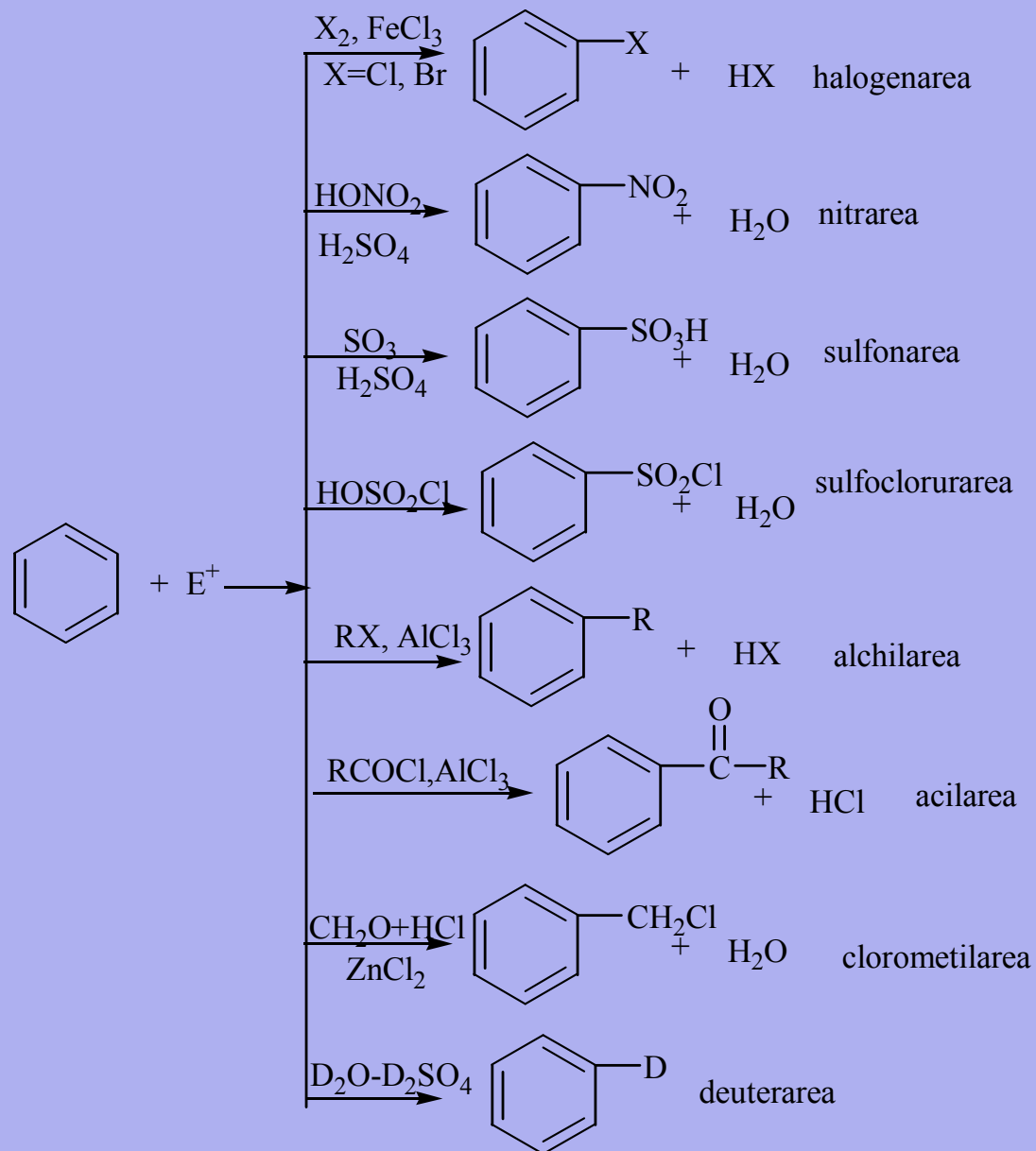
---

## Reactivitatea benzenului



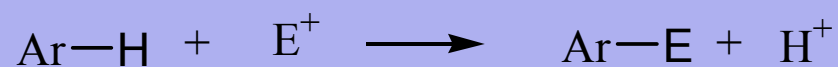
## Reacții de substituție electrofilă aromatică (SEAr)

# Arene



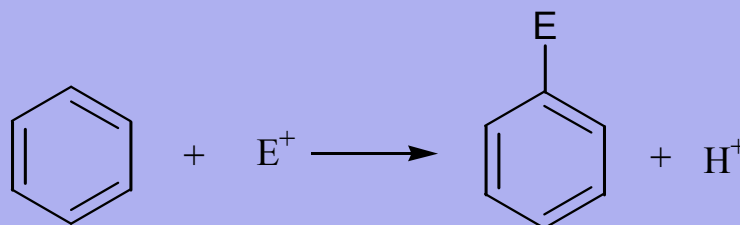
# Arene

Reacția generală de SEAr poate fi redată schematic:

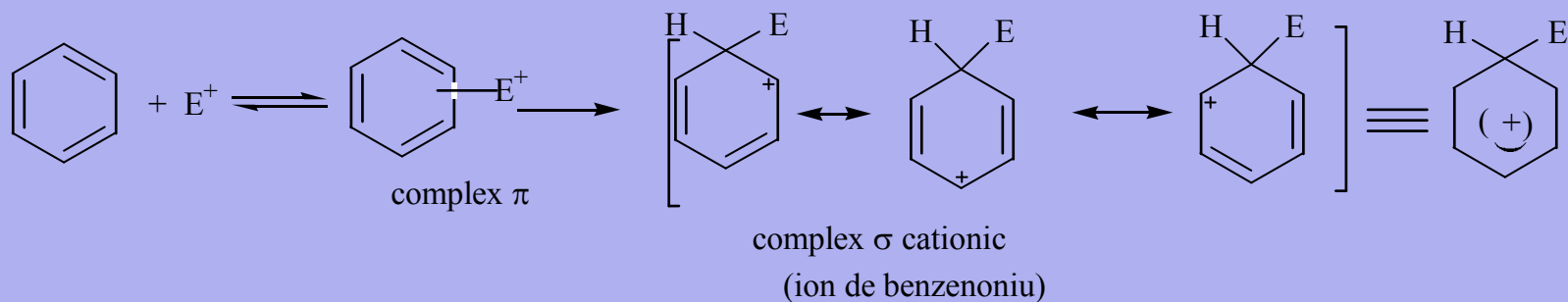


unde Ar= grupare aril, E<sup>+</sup>= electrofil

Prin înlocuirea unui atom de hidrogen rezultă:

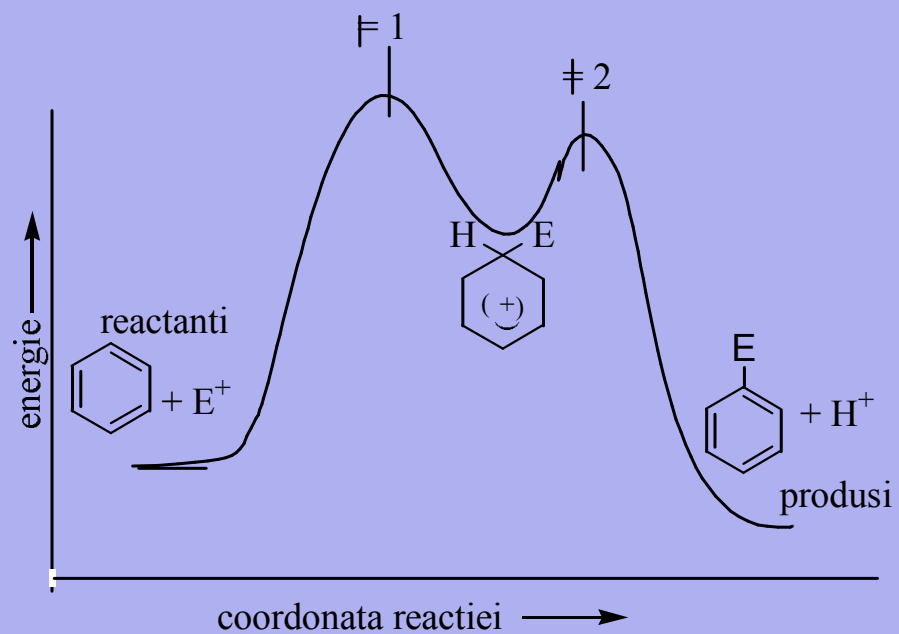
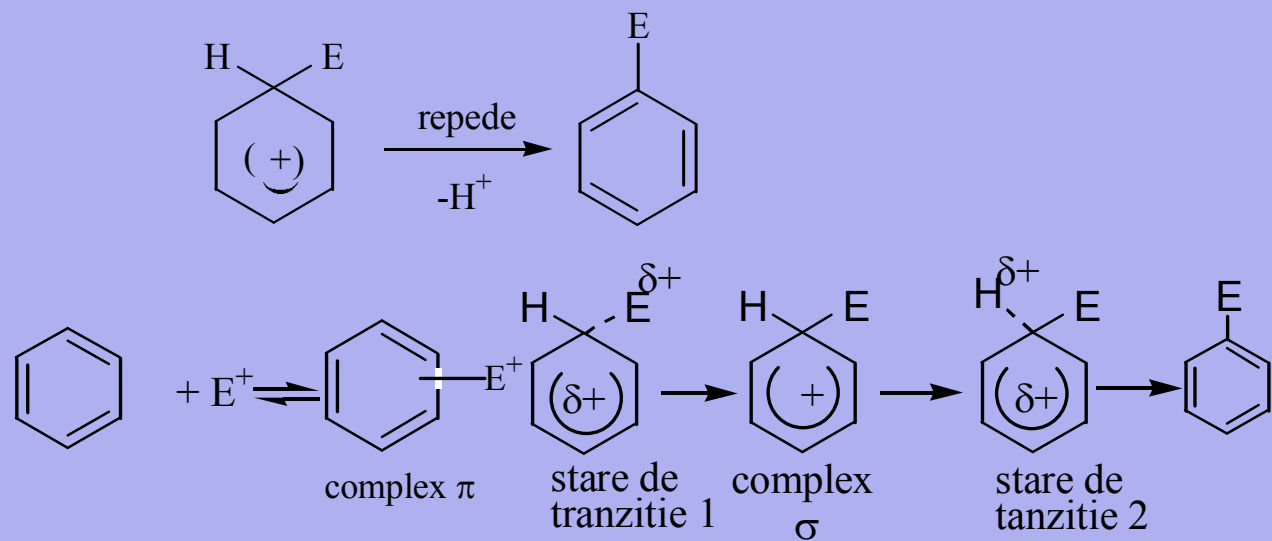


## Mecanismul general al reacției de SEAr. Formarea ionilor benzenoniu



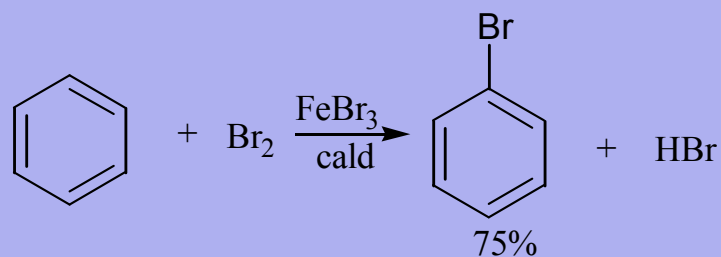
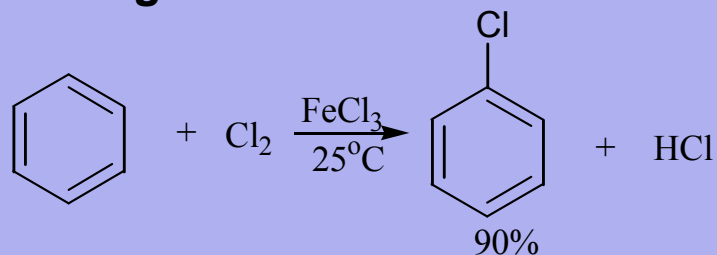


# Arene



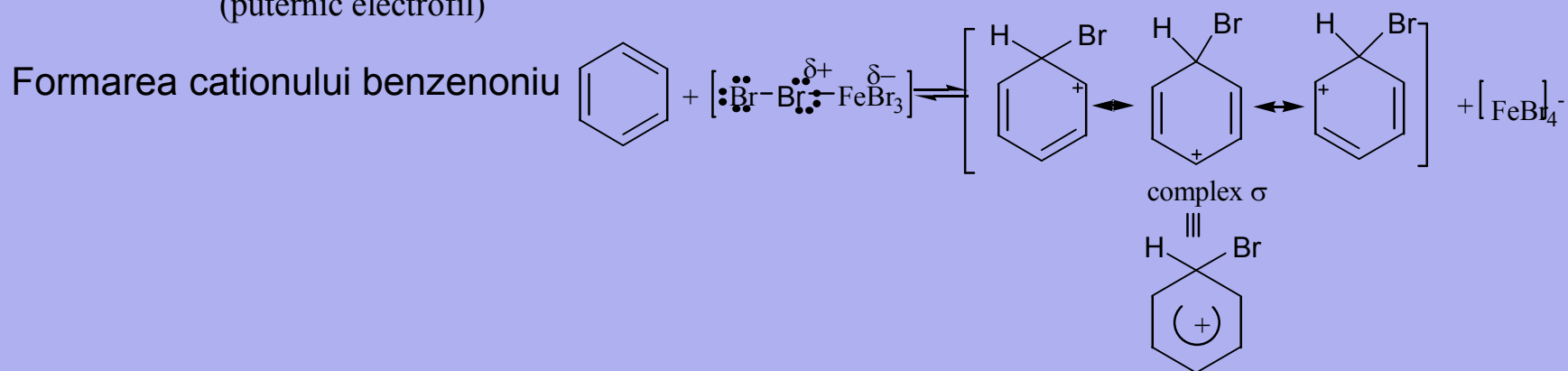
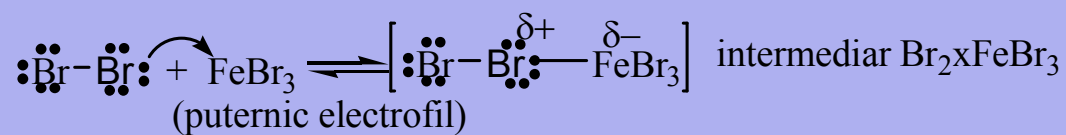
# Arene

## Reacția de halogenare



Mecanism:

- Formarea reactantului electrofil



# Arene

- Stabilizarea carbocationului și refacerea catalizatorului

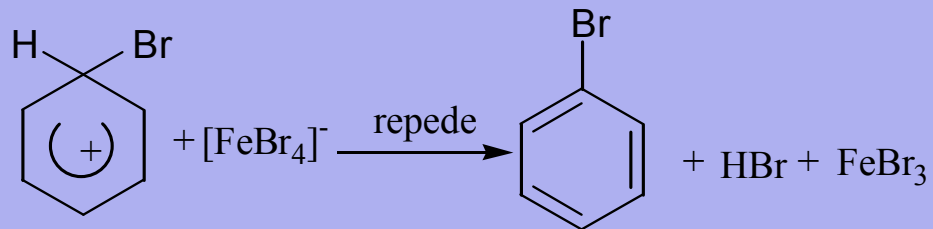
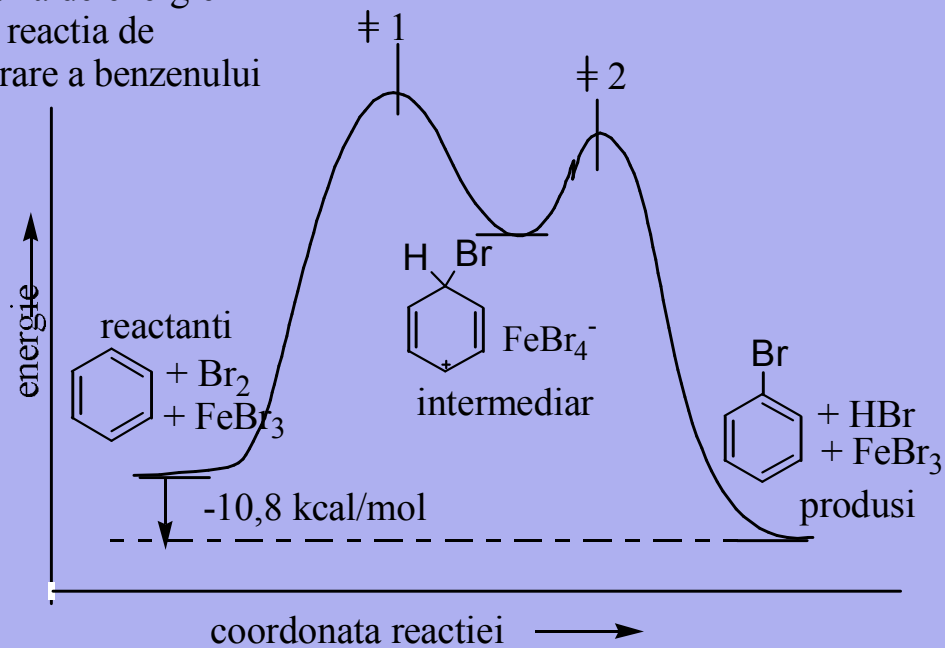


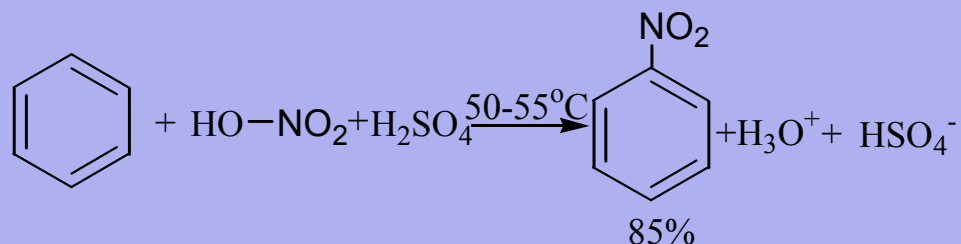
Diagrama de energie  
pentru reacția de  
bromurare a benzenului



# Arene

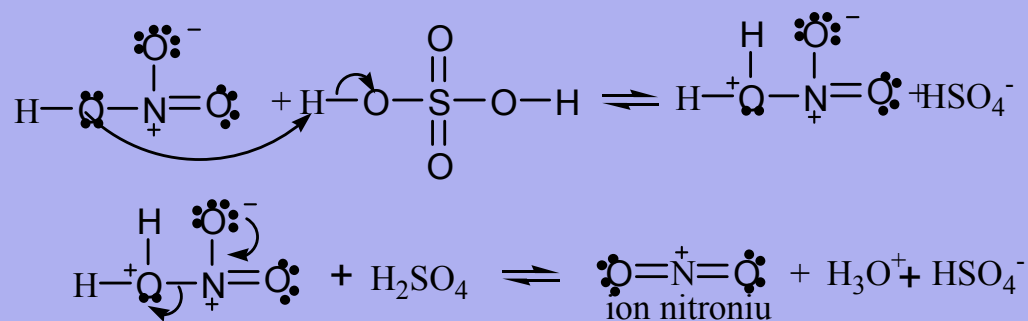
## Reacția de nitrare

Este reacția de SEAr ce se realizează cu amestec sulfonitric.



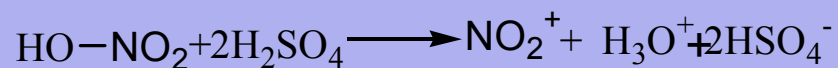
## Mecanism:

Reactantul electofil este cationul  $^+\text{NO}_2$  ce se formează din amestecul sulfonitric :

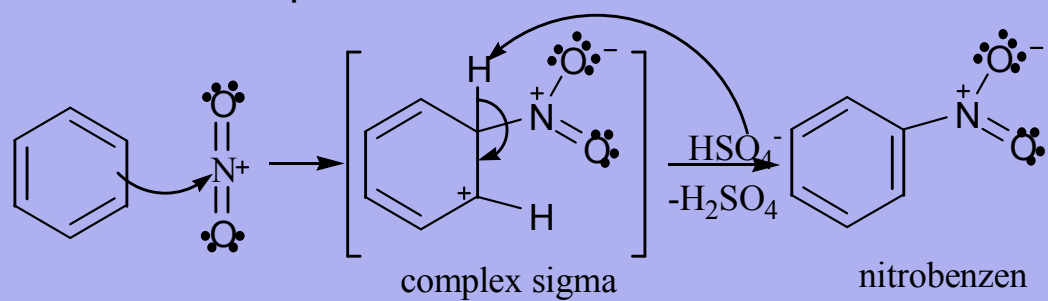


# Arene

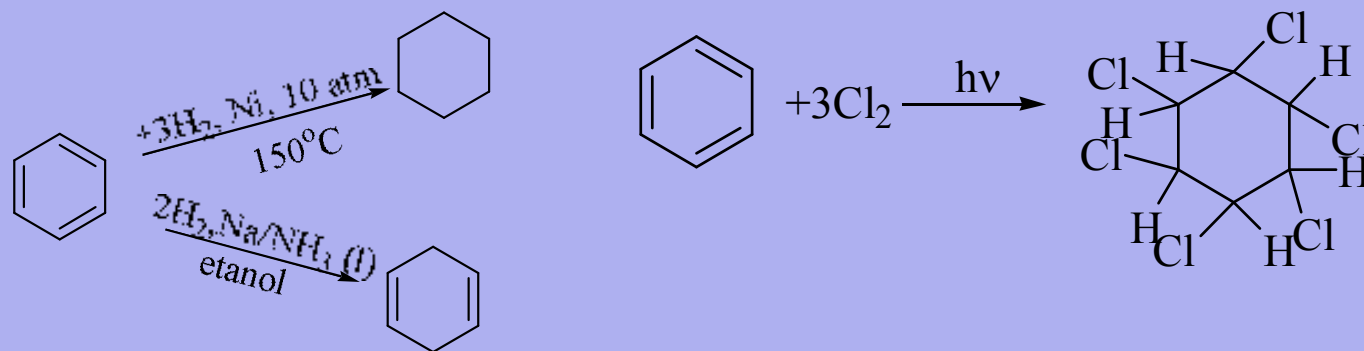
Reacția globală de formare a electrofilului este:



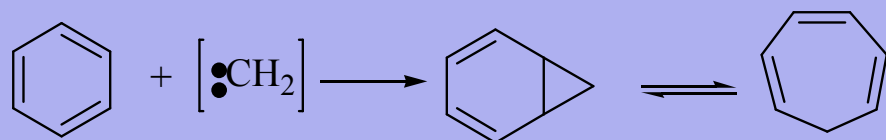
Etapa de formare a complexului  $\sigma$ :



## Reacții de adiție

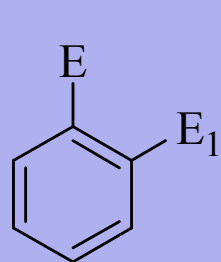
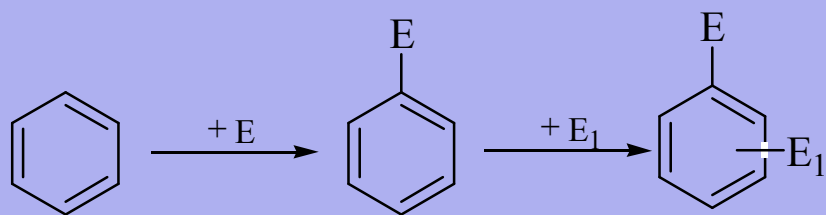


# Arene

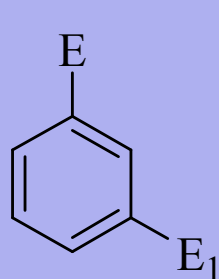


biciclo [4.1.0]-heptadiena cicloheptatriena

## Efectul substituentului



orto-



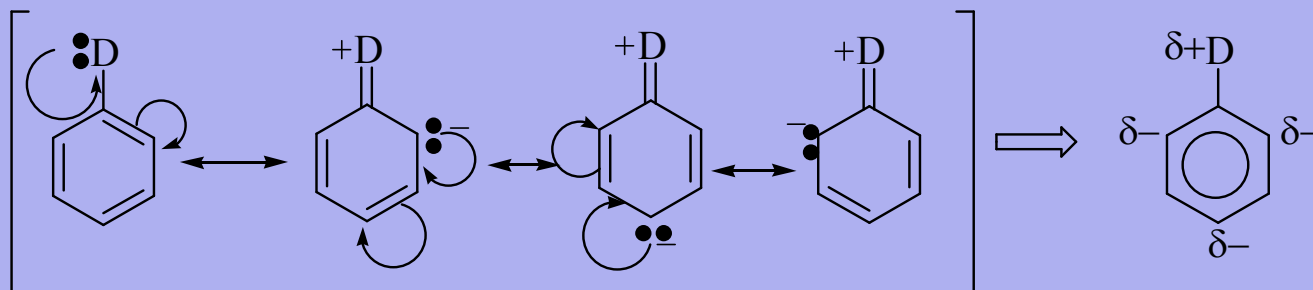
meta-



para-

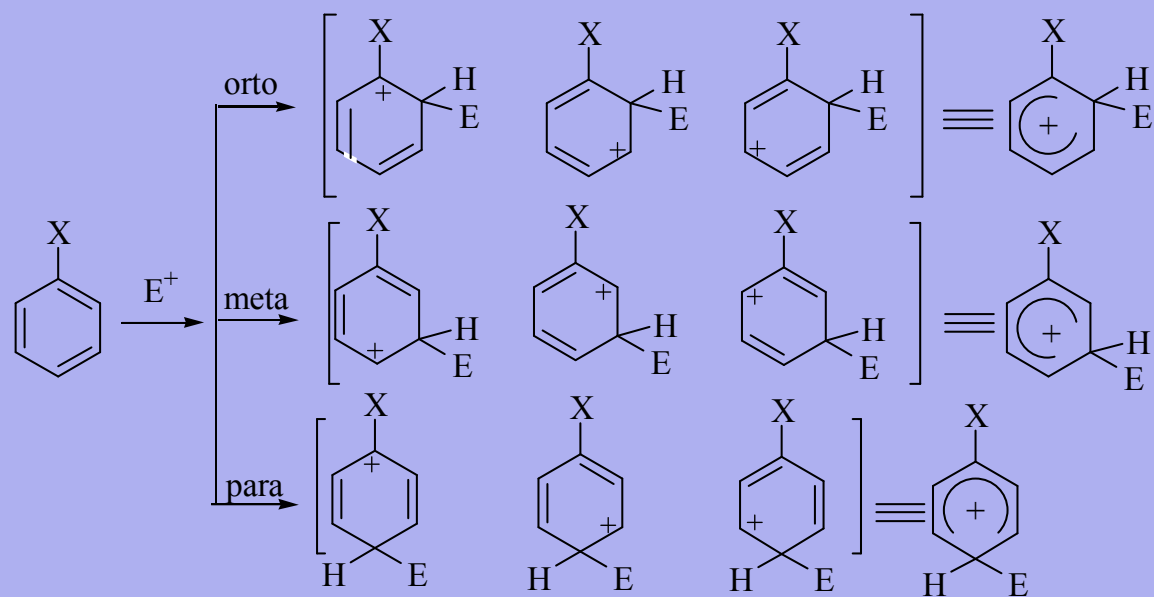
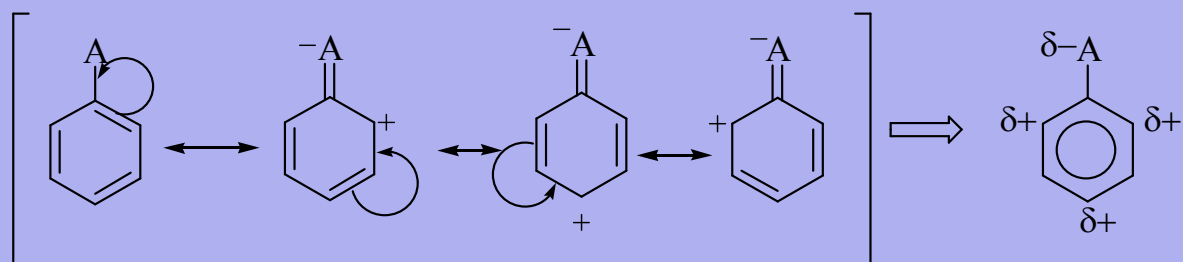
# Arene

**Grupările donoare de electroni (GDE)** cu perechi de electroni neparticipanți (de ex.  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) pe atomii adiacenți sistemului  $\pi$  activează ciclul aromatic prin creșterea densității de electroni pe nucleu prin **efectul donator de electroni**. Rezonanța permite densității de electroni să se poziționeze numai în orto- și para- astfel că aceste poziții vor fi mai nucleofile și sistemul tinde să reacționeze cu electrofili în aceste poziții.



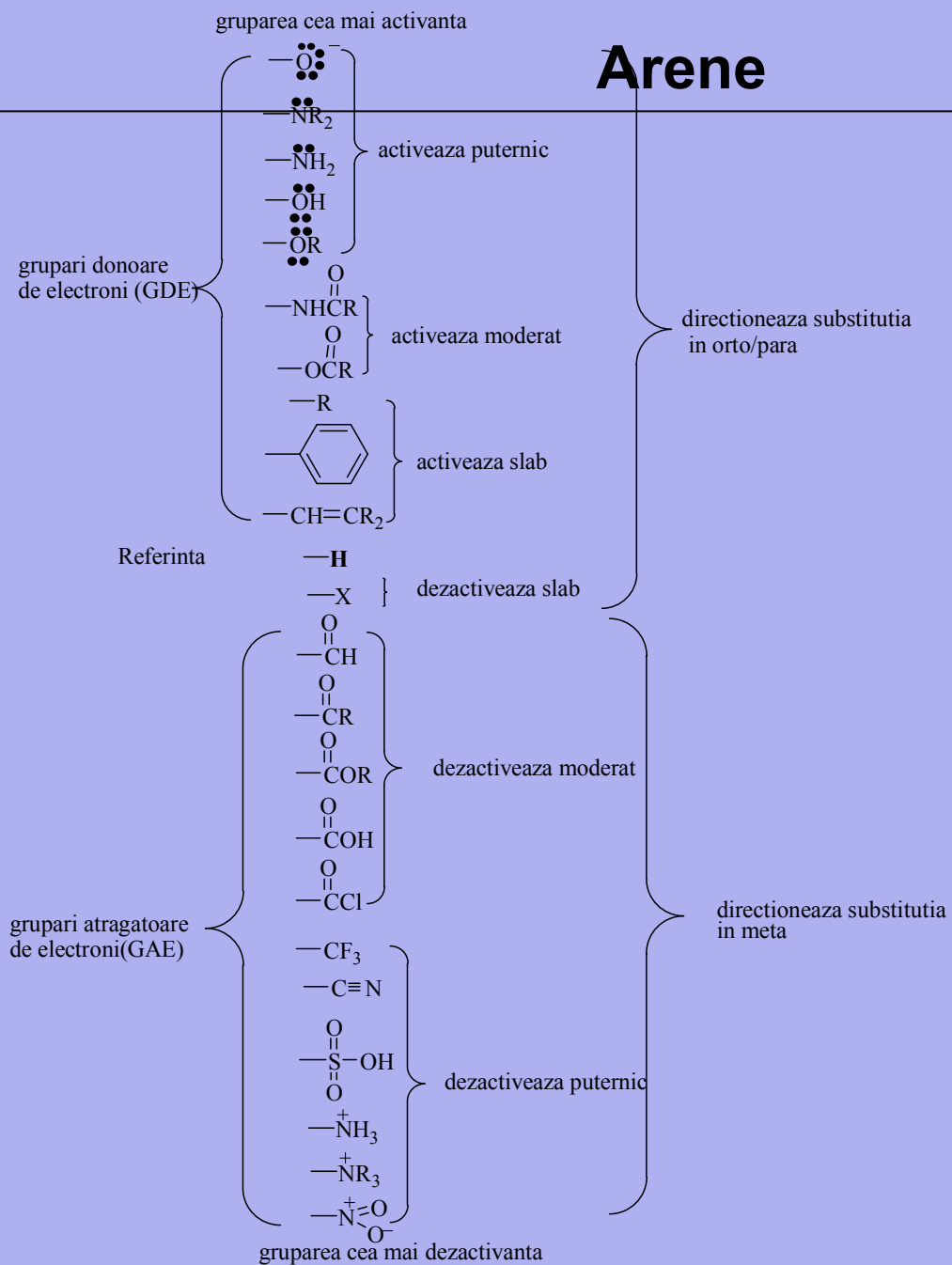
**Grupările electronoatrăgătoare (GAE)**, cu legături  $\pi$  la atomii electronegativi (de ex.  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) adiacenți sistemului  $\pi$  dezactivează ciclul aromatic prin descreșterea densității de electroni pe ciclu prin **efectul atrăgător de electroni**. Rezonanța va scădea densitatea de electroni mai ales în pozițiile orto- și para- astfel că ele vor fi mai puțin nucleofile și sistemul va tinde să reacționeze cu electrofili în poziția meta-.

# Arene



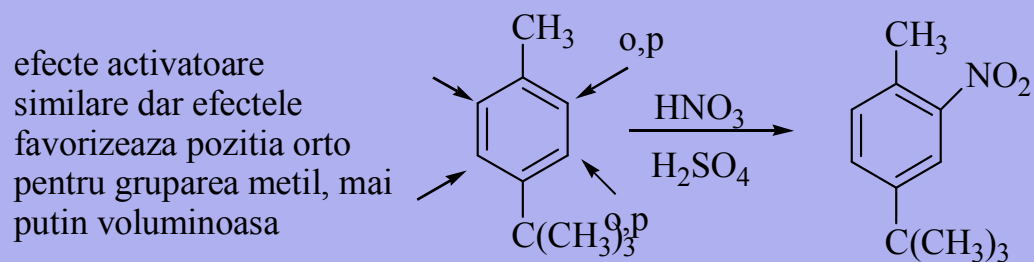
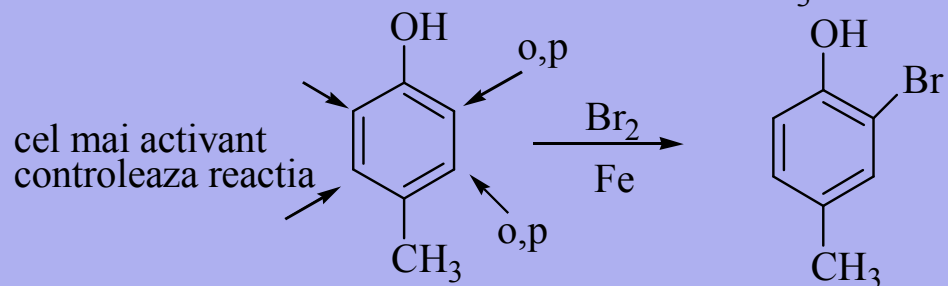
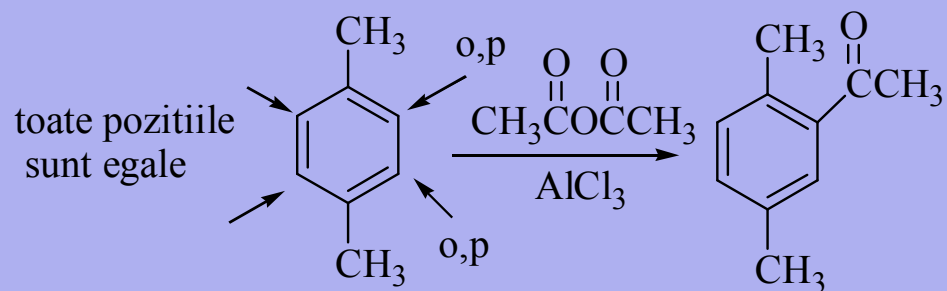


# Arene

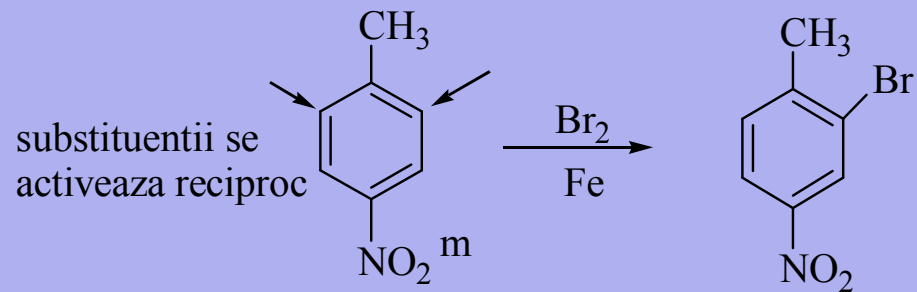
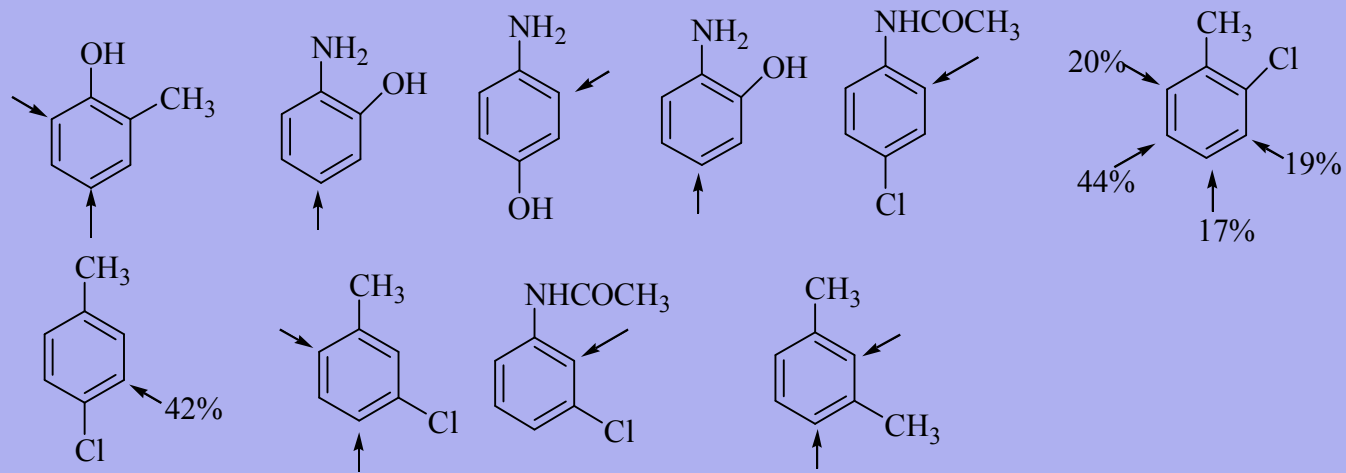


# Arene

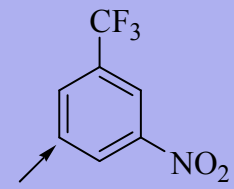
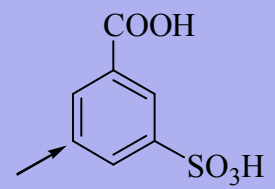
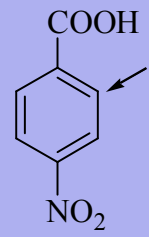
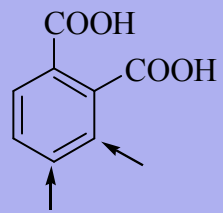
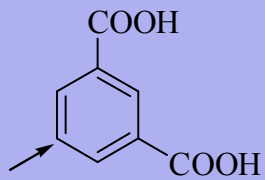
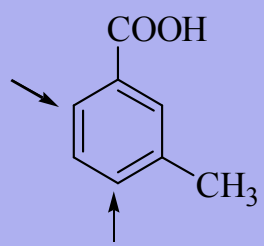
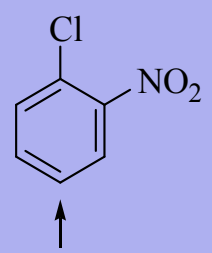
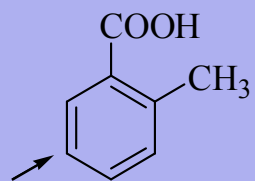
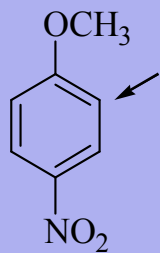
## Efecte de orientare în benzenul disubstituit



# Arene



# Arene



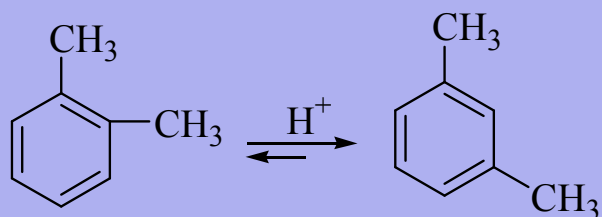
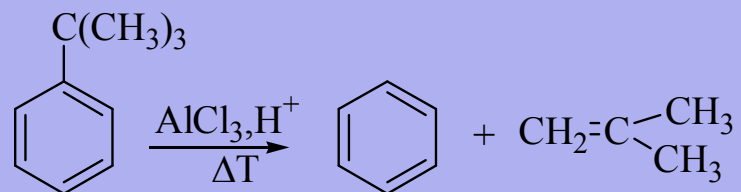
# Arene

## Reacții ale alchil benzenilor

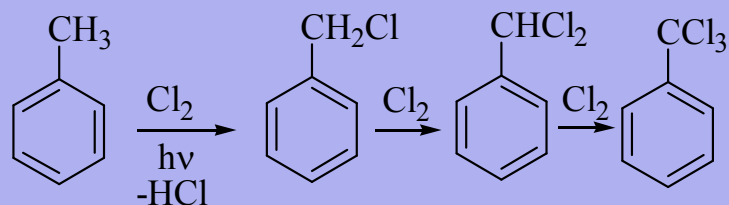
Reacții ale inelului benzenic (vezi SEAr, adiția)

Substituția electrofilă aromatică (vezi acolo)

Substituția electrofilă „ipso” este reacția inversă alchilării Friedel-Crafts, când are loc dezalchilarea alchil benzenilor. Cel mai ușor se înlocuiește gruparea t-butil:

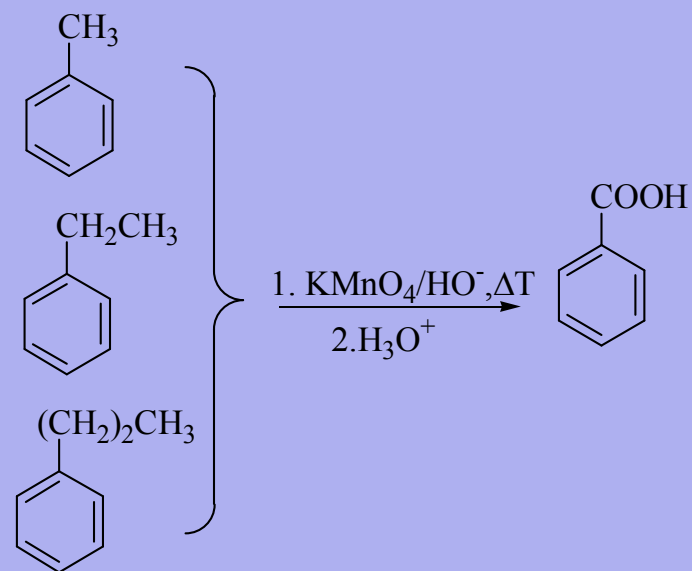
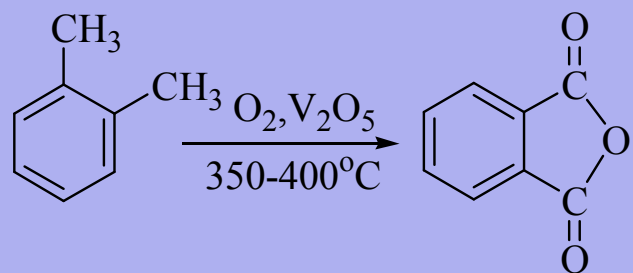
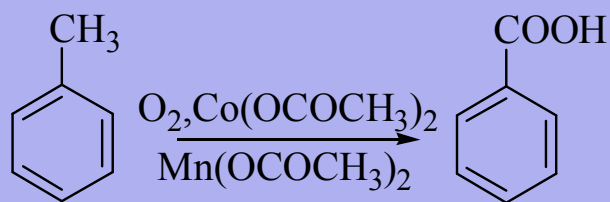
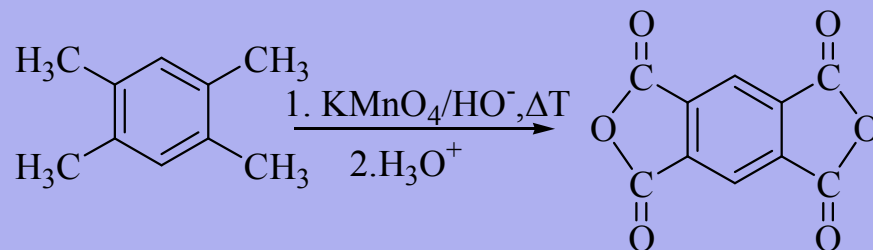


Reacții la catena laterală  
**reacția de halogenare**

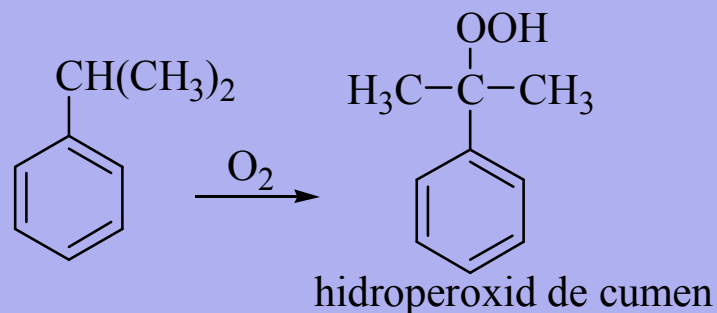


# Arene

## reacția de oxidare



# Arene



## **Utilizări ale hidrocarburilor aromatice monociclice**

Hidrocarburile aromatice monociclice au multiple utilizări ca solvenți organici, intermediari în sinteza organică. *Benzenul*, folosit mult timp ca solvent nepolar este acum tot mai puțin utilizat, fiind cancerigen. *Toluenul* este utilizat ca solvent, în industria explozivilor, pentru obținerea trotilului, dizolvant pentru lacuri. *Xilenii* sunt utilizați ca solvenți, în industria microscopică, ca materiale de plecare pentru obținerea acizilor ftalici. *Izopropilbenzenul (cumenul)*, obținut prin alchilarea benzenului cu propenă, este materia primă pentru obținerea fenolului și acetonei.



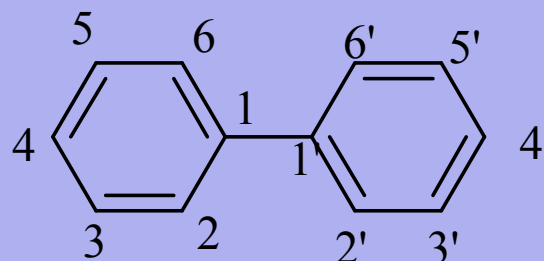


# Arene

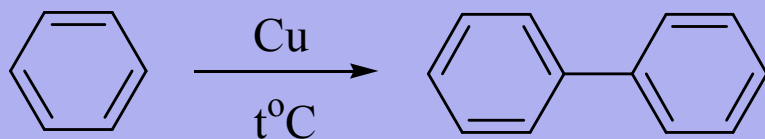
## HIDROCARBURI AROMATICE POLICICLICE

### A. Hidrocarburi aromatice cu nuclee izolate

Cel mai cunoscut compus din această clasă este bifenilul:

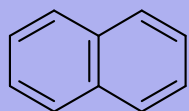


bifenil

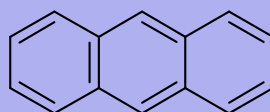


# Arene

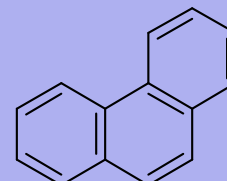
## B. Hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate



naftalen  
10 e  $\pi$

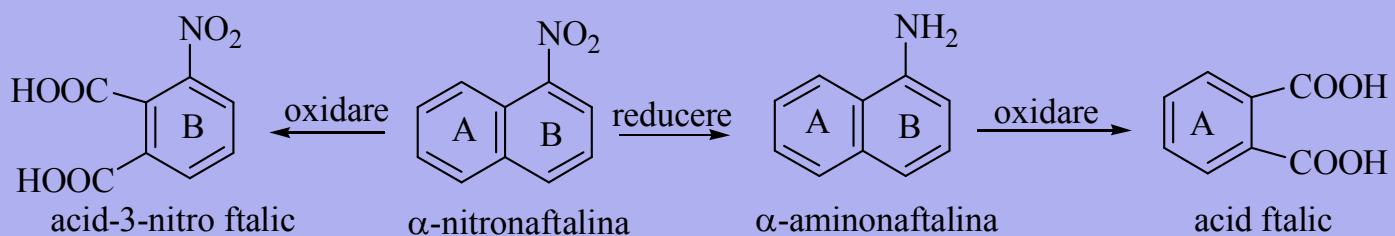


antracen  
14 e  $\pi$



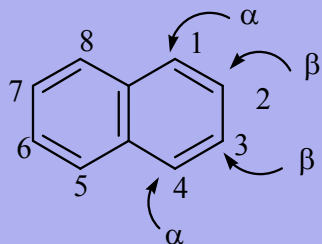
fenantren  
14 e  $\pi$

**Naftalina** Formula naftalinei a fost propusă de Erlenmeyer în 1866. Existența celor două inele benzenice a fost demonstrată prin reacții de oxidare când rezultă acizi ftalici:

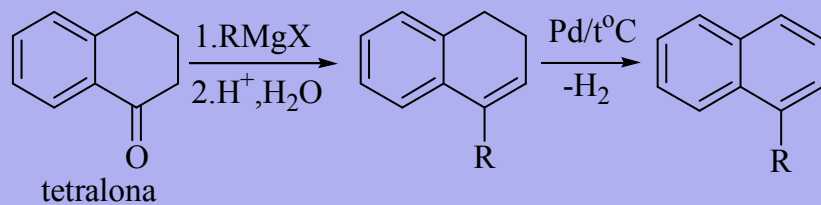
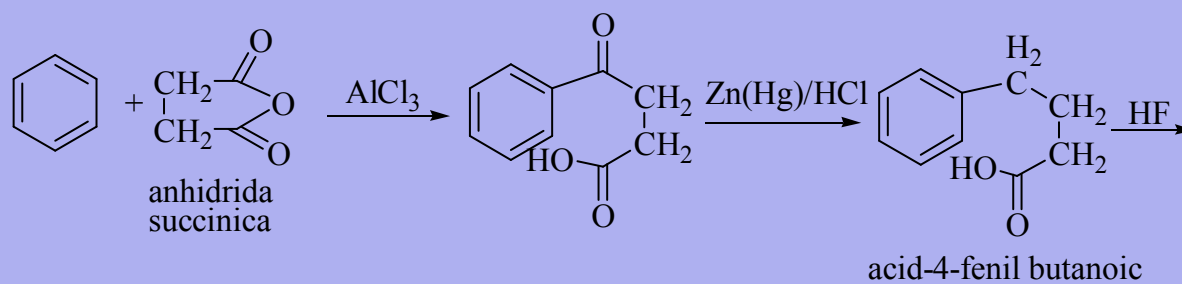


# Arene

Izomerii naftalinei sunt :



2 izomeri monosubstituiti ( $\alpha, \beta$ )  
10 izomeri disubstituiti cand substituentii sunt identici  
14 izomeri disubstituiti cand substituentii sunt diferiti



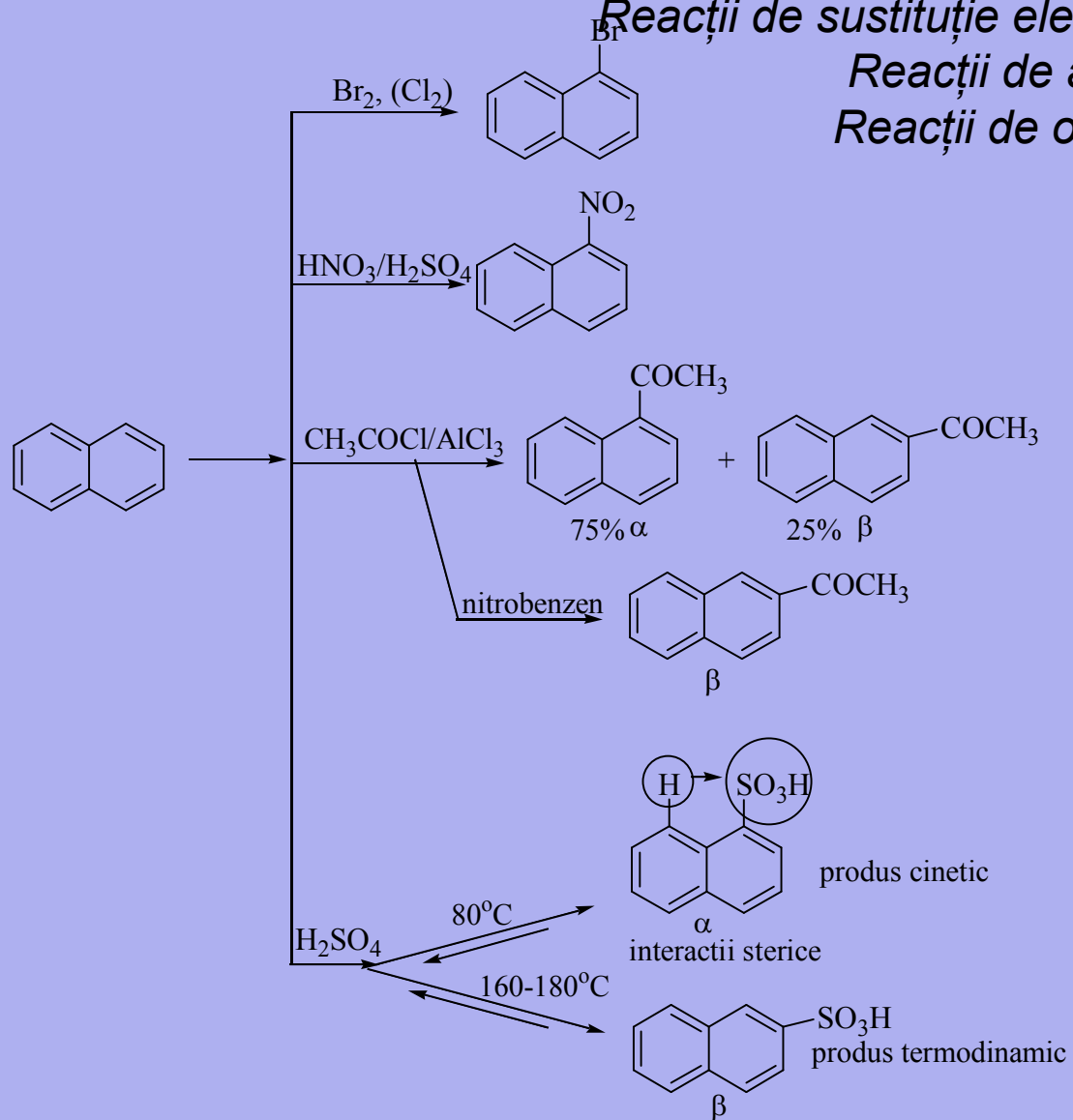
# Arene

## Proprietăți chimice

*Reacții de substituție electrofilă aromatică*

*Reacții de adiție*

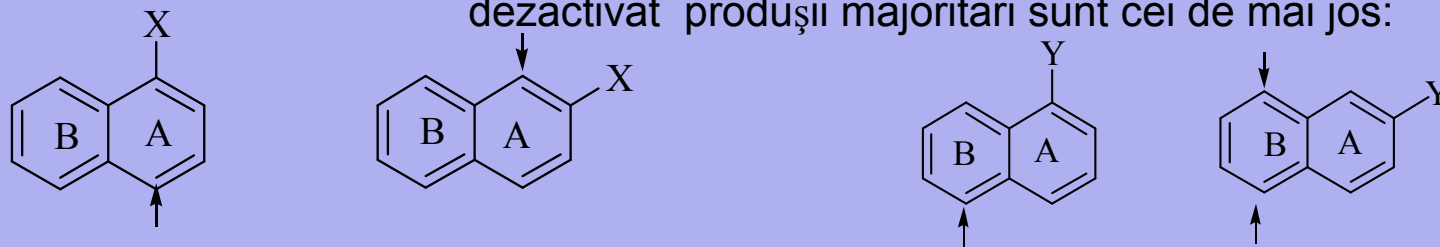
*Reacții de oxidare*



# Arene

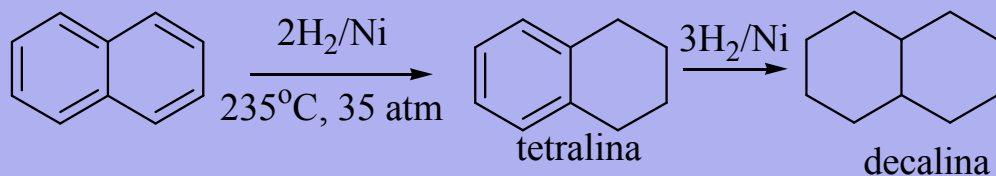
## *Efecte de orientare și regioselectivitatea reacțiilor de SEAr la nucleul naftalinei*

Când substituentul X ( -OH, -NH<sub>2</sub>, -R) este de ordin I, nucleul este activat și se obțin produși majoritari ca mai jos: Când substituentul Y ( -NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH) este de ordin II, nucleul este dezactivat produșii majoritari sunt cei de mai jos:



## ***b. Reacții de adiție***

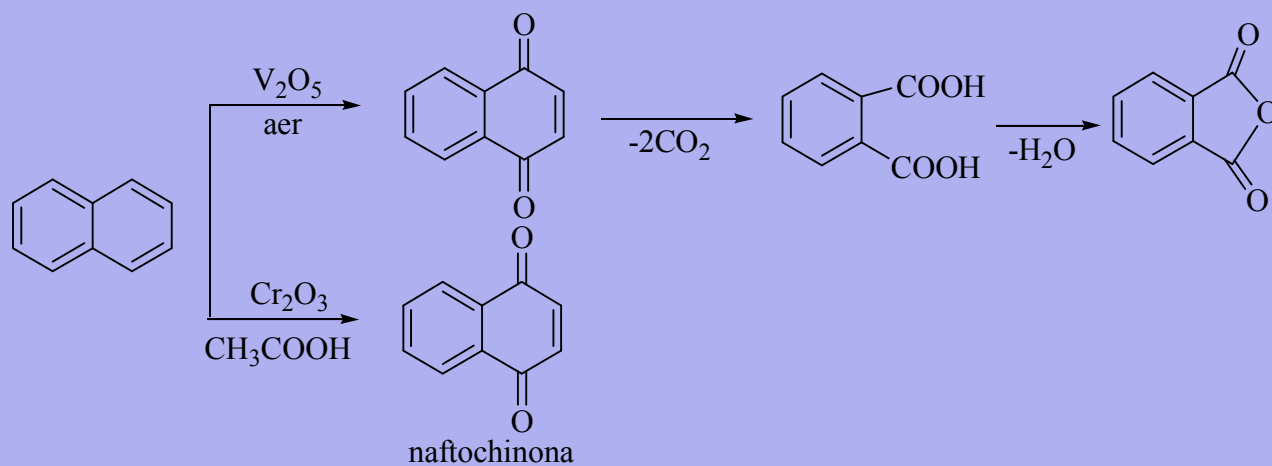
Naftalina are caracter aromatic mai slab decât benzenul astfel că dă mai ușor reacții de adiție



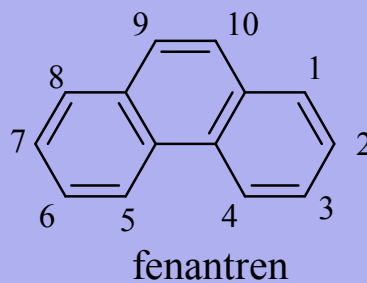
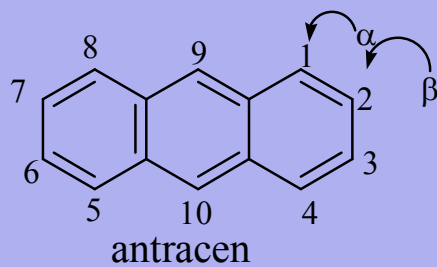
# Arene

## c. Reacții de oxidare

Reacția de oxidare are loc mai ușor decât la benzen:



## 2. Antracen. Fenantren



1,4,5,8=  $\alpha$

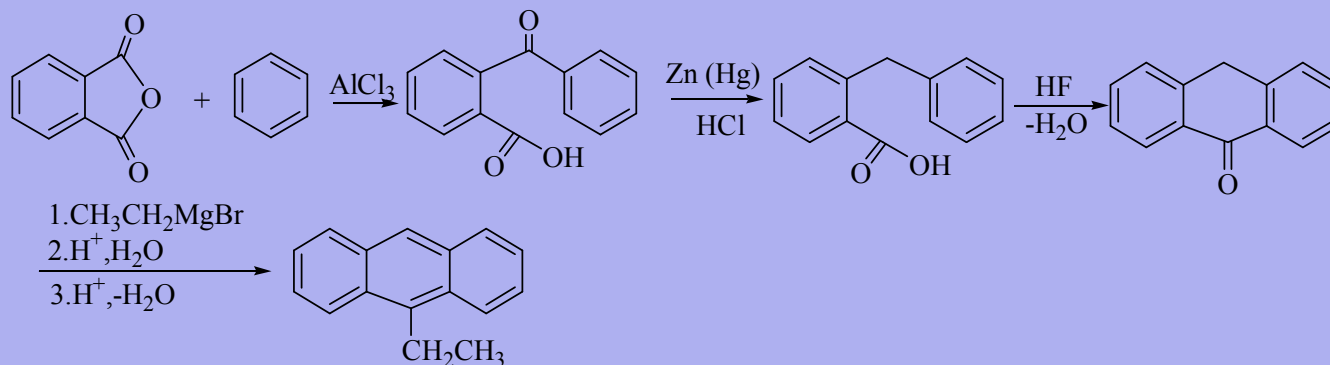
2,3,6,7=  $\beta$

9,10= mezo

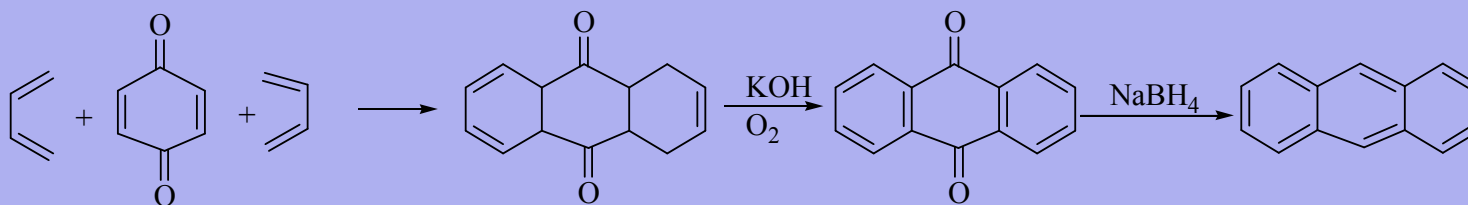
# Arene

## Obținere

Prin reacția de acilare



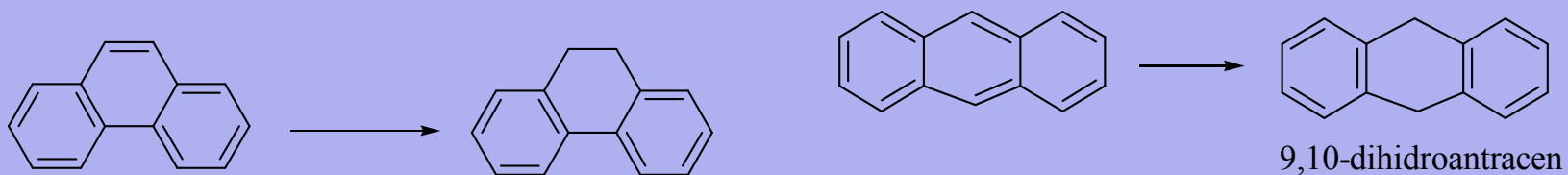
## Sinteza dien



## Proprietăți chimice

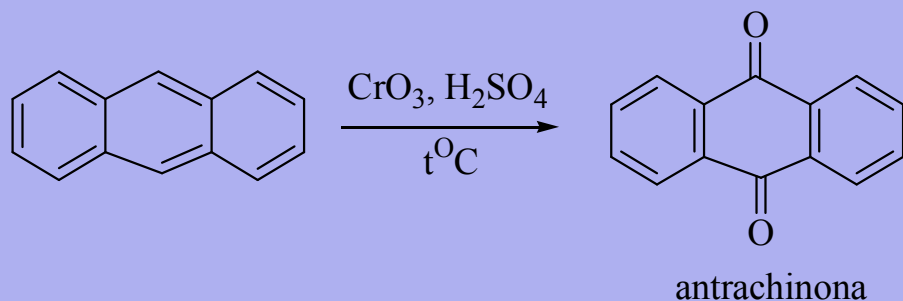
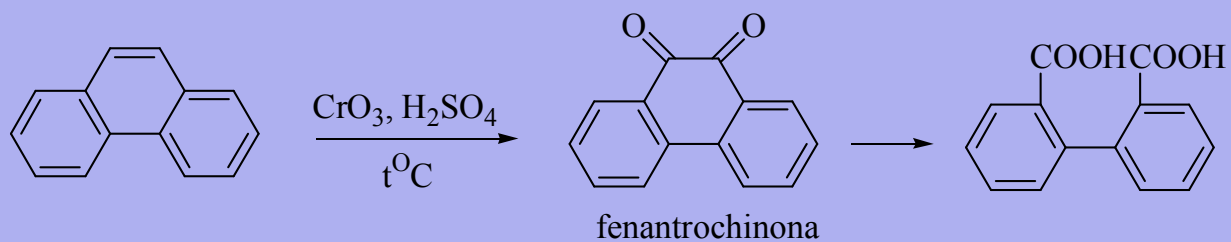
Pozițiile cele mai reactive sunt 9,10, care au un caracter nesaturat manifestat în reacții de adiție.

Reacții de adiție. Reducerea antracenui sau a fenantrenului în prezența sodiului



# Arene

Reacțiile de oxidare constituie dovada pentru scheletul fenantrenului :



## Utilizări

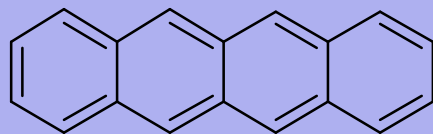
Antracenu servește la obținerea antrachinonei, materia primă pentru numeroși coloranți. Fenantrenul nu are întrebuințări practice însă în natură se găsesc numeroși compuși ce conțin scheletul fenantrenic: steroidii, hormonii sexuali, toxicele cardiace, alcaloizii din clasa morfinei



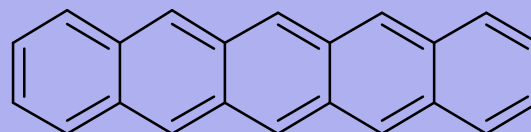
# Arene

## C. Hidrocarburi aromatice policiclice superioare

a. *condensate liniar*, numite și acene (omologi ai antracenului)

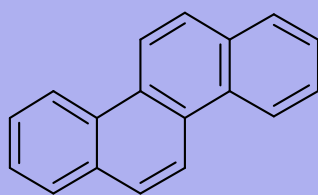


tetracen

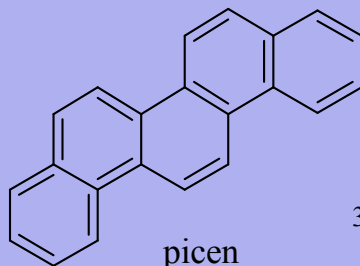


pentacen

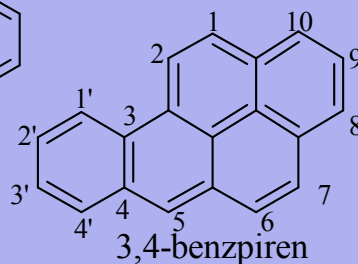
b. *condensate angular*, numite și *fene* (schelet de bază al fenantrenului). Sunt puternic fluorescente, unele fiind foarte cancerigene. Pătrunse în organism, sub acțiunea unor enzime (oxidaze), din ficat produc mutații genetice.



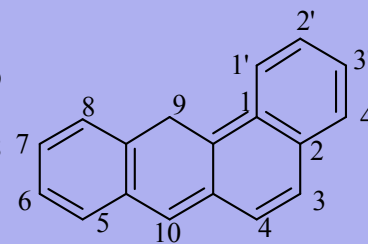
crisen



picen



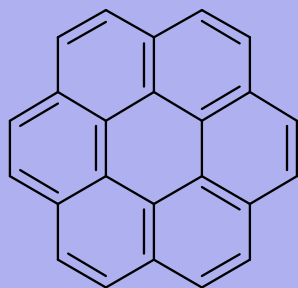
3,4-benzpiren



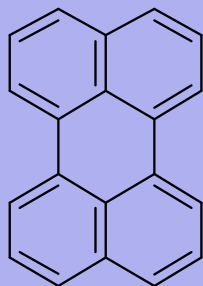
1,2-benzoantracen

# Arene

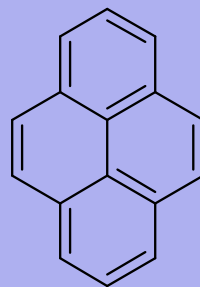
*c. pericondensate*: mai mult de trei nuclee aromatice pot fi condensate astfel încât să conțină atomi de carbon comuni la trei nuclee. Majoritatea se găsesc în gudroanele cărbunilor de pământ. Unele sunt puternic cancerigene.



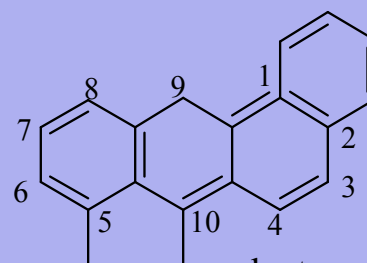
coronen



perilen



piren



colantren