

CURS VIII

- I.1.4. HIDROCARBURI ALIFATICE NESATURATE – POLIENE 1**
 - I.1.4.1. Nomenclatura, clasificarea si structura 1
 - I.1.4.2. Reactivitatea dienelor (conjugate). Reactii de aditie 1 – 4 2
 - I.1.4.2.1. Aditia hidrogenului 2
 - I.1.4.2.2. Aditii (1 – 4) electrophile (A. E.) 3
 - I.1.4.2.2.1. Halogenii ca electrophili 3
 - I.1.4.2.2.2. Protonul ca electrophil. Aditia conjugata 1 - 4 a hidracizilor. Control cinetic si control termodinamic in reactiile de aditie electrophila la sistemele conjugate 4
 - I.1.4.2.2.3. Reactii periciclice. Aditii 1-4 concertate. Formarea de noi legaturi C-C 5
 - I.1.4.2.3.1. Reactii de cicloaditie (Diels – Alder) 5
 - I.1.4.2.3.2. Reactii electrociclice (Diels – Alder) 7
 - I.1.4.2.4. Reactii de transpozitie sigmatropica ale dienelor 9
 - I.1.5. HIDROCARBURI ALIFATICE NESATURATE – ALCHINE 10**
 - I.1.5.1. Nomenclatura si structura 10
 - I.1.5.2. Reactivitatea alchinelor 11
 - I.1.5.2.1. Caracterul acid 11
 - I.1.5.2.2. Reactii de aditie la legatura tripla din alchine 11
 - I.1.5.2.2.1. Aditia hidrogenului 12
 - I.1.5.2.2.2. Reactii de aditie electrophila la legatura tripla din alchine 12
 - I.1.5.2.2.3. Reactii de cicloaditie 14
 - I.1.5.2.2.4. Reactii de aditie nucleofila (A.N.) la legatura tripla din alchine 15
 - I.1.5.2.3. Combinatii ionice ale alchinelor: acetiluri 16
- I.2. HIDROCARBURI AROMATICE (A R E N E) 18**
 - I.2.1. Nomenclatura 19
 - I.2.2. Structura starii aromatice 20
 - I.2.3. Reactivitatea arenelor 20
 - I.2.3.1. Caracterul acido-bazic 20
 - I.2.3.2. Reactii de Substitutie Electrophila (S.E.) 21
 - I.2.3.2.1. Protonul ca electrophil 22
 - I.2.3.2.2. Electrophili cu azot. Nitrarea. Dovezi ale mecanismului S.E. 22
 - I.2.3.2.3. Electrophili cu sulf. Sulfonarea. S.E. reversibila 24
 - I.2.3.2.4. Electrophili cu halogen. Halogenarea 25
 - I.2.3.2.5. Electrophili cu carbon. Reactii Friedel - Crafts. Formarea de noi legaturi C-C 26
 - I.2.3.2.5.1. C-Alchilarea 26
 - I.2.3.2.5.2. C-Acilarea Friedel-Crafts 29
 - I.2.3.2.6. Efecte de orientare in reactiile de Substitutie Electrophila (S.E.) in seria Benzenica 30

I.1.4. HIDROCARBURI ALIFATICE NESATURATE – POLIENE

Definitie: hidrocarburi alifatic nesaturate care contin in molecula lor mai mult de o legatura dubla $>C=C<$ asadar, in formula generala $C_nH_{2n+2-2k}$ ($k = \text{numarul de legaturi duble}$) $k = 2, 3, \dots$ etc. ($k = 0$: C_nH_{2n+2} , alcani; $k = 1$: C_nH_{2n} , alchene); $C_nH_{2n+2-2k}$ $k > 1$ **poliene**

I.1.4.1. Nomenclatura, clasificarea si structura

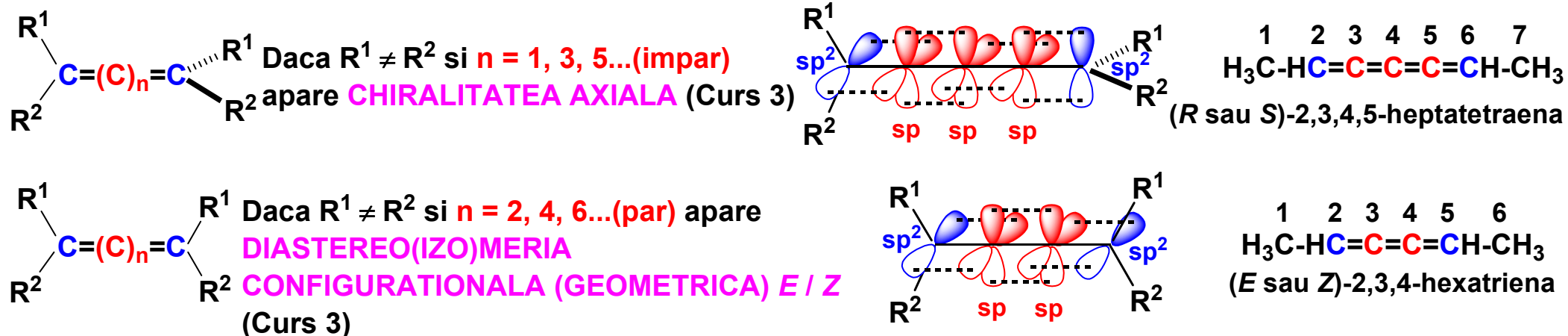
Polienele („poli”-mai multe, „ene” sufixul denumirii prezentei unei legaturi duble) se clasifica in functie pozitia relativa a legaturilor duble $>C=C<$.

Nomenclatura se realizeaza cu ajutorul **prefixelor multiplicative (di, tri, tetra)** pentru a indica numarul de legaturi duble, urmate de **sufixul „ena”**, indicand nesaturarea.

A) ALENE (CUMULENE): hidrocarburi alifatic nesaturate care contin doua legaturi duble cumulate la *acelasi atom de carbon care este hibridizat sp* adica cel putin 1 (una) secventa $>C(sp^2)=C(sp)=C<(sp^2)$.

Cel mai simplu termen: $H_2C=C=CH_2$ propadiena („alena”, Curs 1)

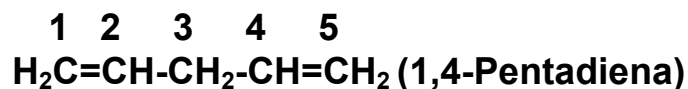
Structura si stereochimia alenelor (Curs1, Curs 3) admite generalizarea de mai jos:



B) POLIENE CONJUGATE : hidrocarburi alifatiche nesaturate care contin cel putin doua legaturi duble conjugate. Structura si stereochimia: Curs 2, 3 si 5.

C) CU DUBLE LEGATURI IZOLATE: poliene in molecula carora legaturile duble sunt separate prin atomi de carbon hibridizati sp^3 .

Exemplu: $H_2C=CH-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ($n = 1, 2, \text{etc. } n = 0$ poliena conjugata !!!)



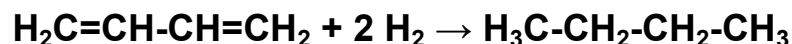
I.1.4.2. Reactivitatea dienelor (conjugate). Reactii de aditie 1 - 4

Reactivitatea acestor sisteme hidrocarbonate este direct influentata de structura legaturii duble $>C=C<$ ca atare (izolata) sau ca parte a unui sistem conjugat (Curs 2, Curs 5). *Reactivitatea polienelor cu duble legaturi izolate este foarte asemanatoare cu cea a alchenelor.*

I.1.4.2.1. Aditia hidrogenului

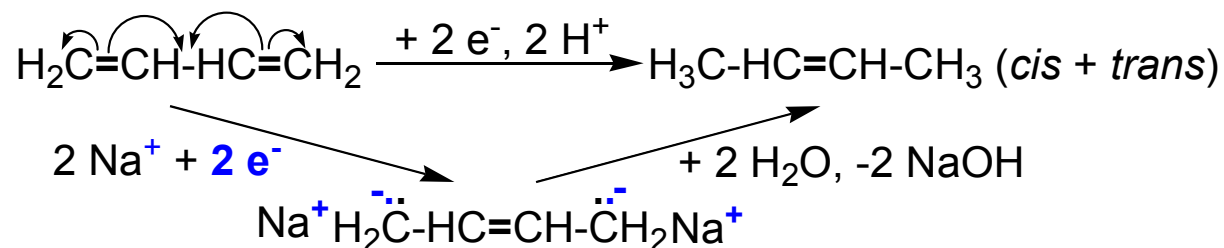
A) HIDROGENAREA CATALITICA A DIENELOR

Similar alchenelor, se realizeaza cu hidrogen gazos $H_2(g)$, in prezenta catalizatorilor metalici fin divizati (Pd, Ni, Pt), conducand la obtinerea directa a alcanilor cu acelasi numar de atomi de carbon si cu randament cantitativ.



B) REDUCEREA REGIOSELECTIVA 1 – 4 CU HIDROGEN IN STARE NASCANDA

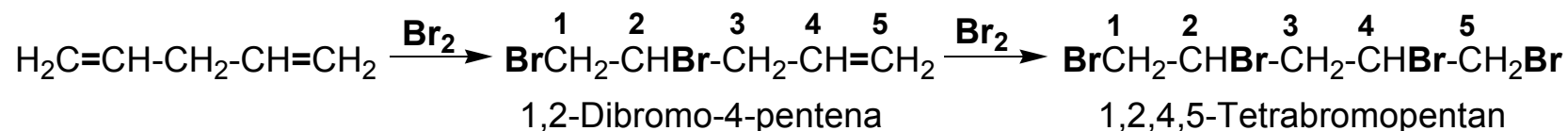
Metoda convenabila de obtinere a alchenelor din diene conjugate in prezenta metalelor alcaline ca donori de electroni si a donozilor de protoni usor accesibili (apa, alcooli).



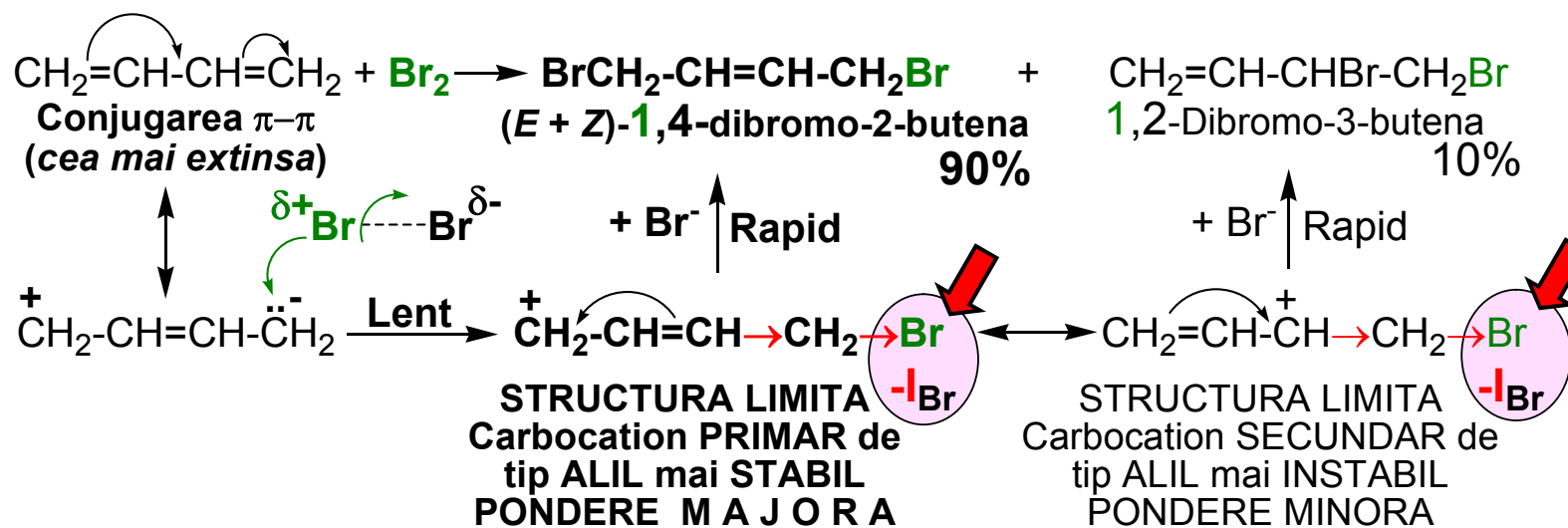
I.1.4.2.2. Aditii (1 – 4) electrophile (A. E.)

I.1.4.2.2.1. Halogenii ca electrophili

In cazul **dienelor** cu **duble legaturi izolate**, comportarea este de tip **alchena** si, prin **alegera judicioasa a halogenului**, reactia poate fi condusa in **etape distincte**, **mono-** sau **dubla aditie electrophila**, de exemplu:



In cazul **dienelor cu legaturi duble conjugate** au loc **aditii electrophile 1,4 „conjugate”** (la capetele lantului conjugat $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$) prin adoptarea de catre **intermediarul carbocationic** a **acelei structurii limita** care descrie **starea sa cea mai stabila**, de exemplu:



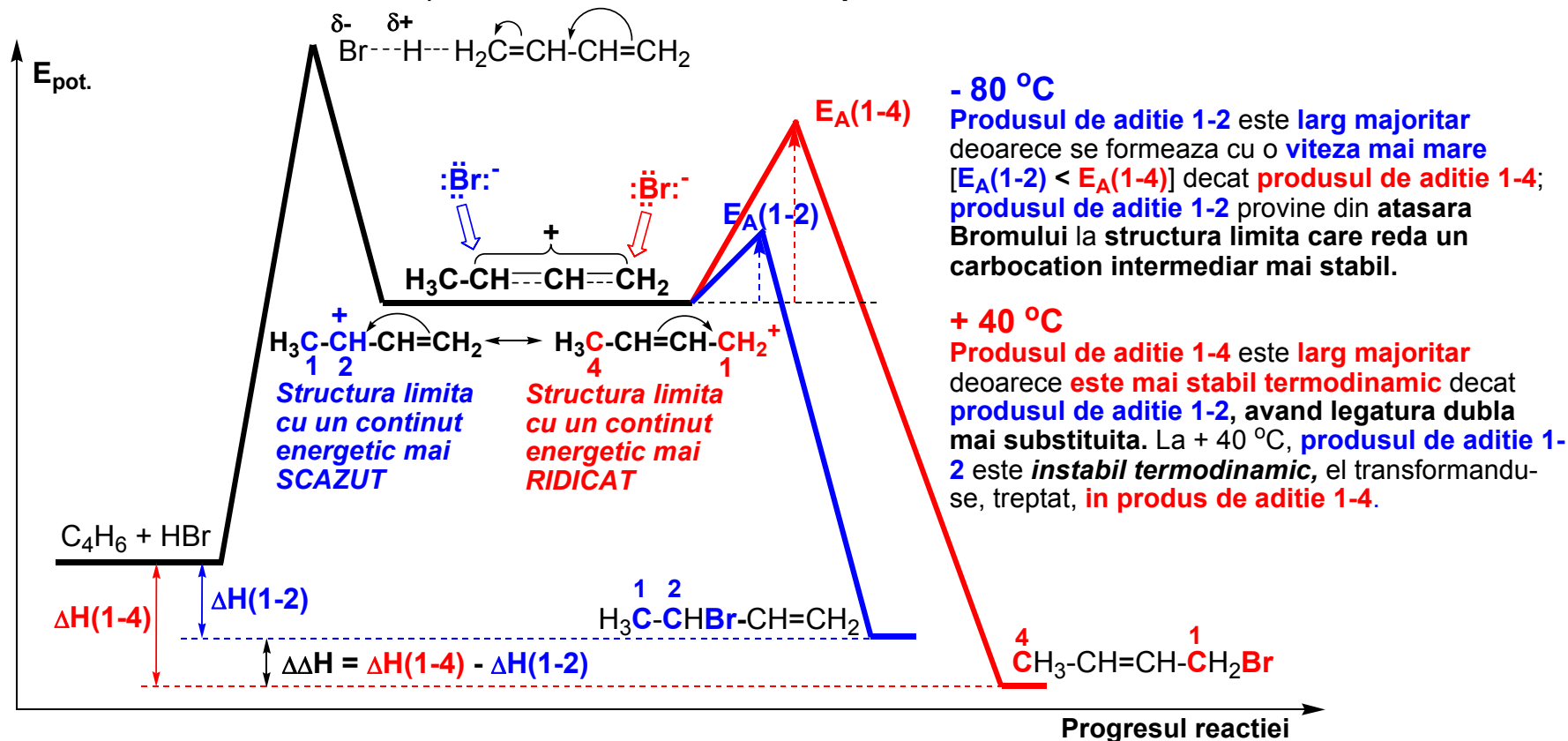
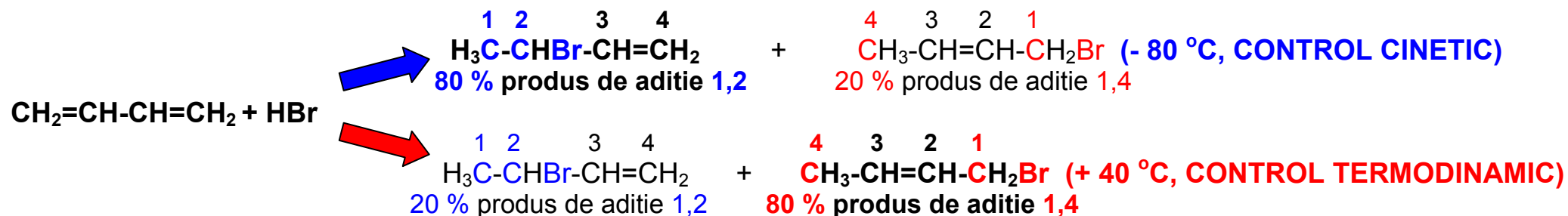
Regioselectivitatea observata pentru brom nu poate fi extrapolata si in cazul altor electrophili: de exemplu, in cazul clorului, raportul intre cei doi regioizomeri diclorurati este 50% : 50 % (regioselectivitate nula).

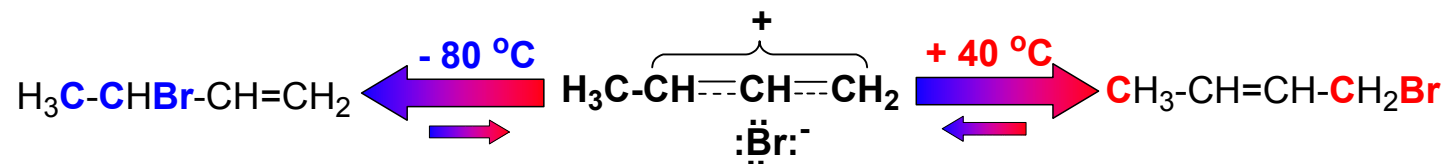
Faptul ilustreaza **reactivitatea mult mai mare** (implicit neselectivitatea) a electrophilului Cl^+ fata de Br^+ , intalnita si in cazul radicalilor corespunzatori (Curs 6).

I.1.4.2.2.2. Protonul ca electrophil. Aditia conjugata 1 - 4 a hidracizilor. **Control cinetic** si **control termodinamic** in reactiile de aditie electrophila la sistemele conjugate.

In functie de temperatura, procesul aditiei electrophile conjugate poate decurge ca aditie 1,2 sau 1,4.

EXEMPLU: Regioselectivitatea aditiei acidului bromhidric la 1,3-butadiena depinde esential de temperatura.





I.1.4.2.3. Reactii periciclice. Aditii 1-4 concertate. Formarea de noi legaturi C-C.

CATEGORIE FUNDAMENTALA de REACTII DE ADITIE 1 - 4 ALE SISTEMELOR POLIENICE CONJUGATE care au loc „deasupra ciclului” (eng. *pericycle*) caracterizate prin aceea ca:

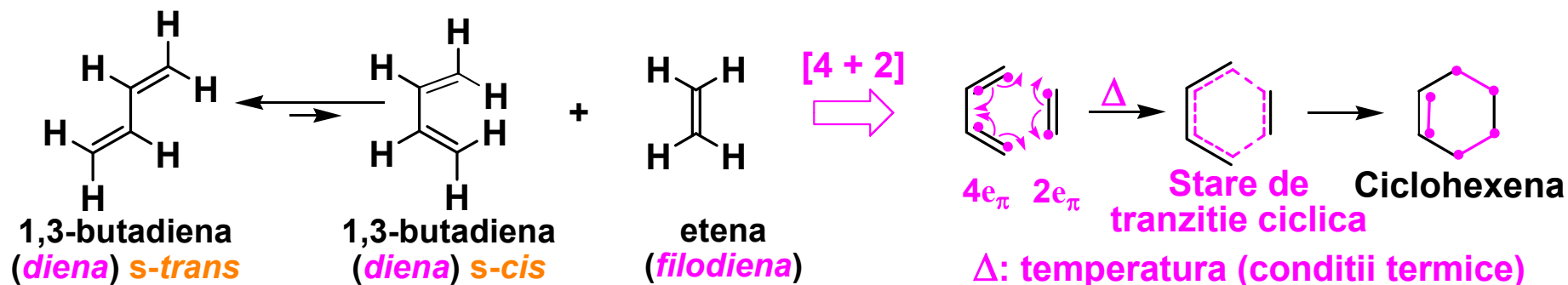
- sunt „reactii fara mecanism” (eng. *no mechanism reactions*): reactantii si intermediarii nu sunt ionici sau radicalici.
- reactiile sunt in mica masura influentate de catalizatori sau solventi.
- decurg prin intermediul unor STARI DE TRANZITIE CICLICE: legaturile covalente se desfac si se refac SIMULTAN (sincron, „mecanism de reactie C O N C E R T A T”).
- sunt inalt stereospecifice sau stereoselective.
- decurg TERMIC sau FOTOCHIMIC (Premiul Nobel pentru Chimie Woodward si Hoffmann, 1965).

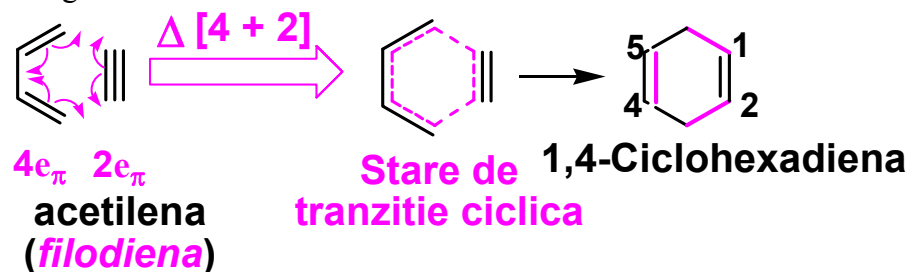
I.1.4.2.3.1. Reactii de cicloaditie (Diels – Alder) (Premiul Nobel pentru Chimie Otto Diels si Kurt Alder, 1950)

Sunt reactii periciclice intre doi parteneri in care acestia *participa numai cu electronii* lor π :

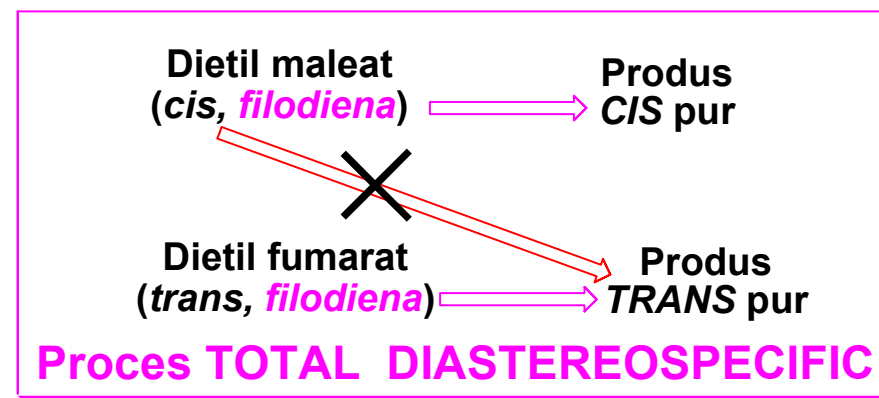
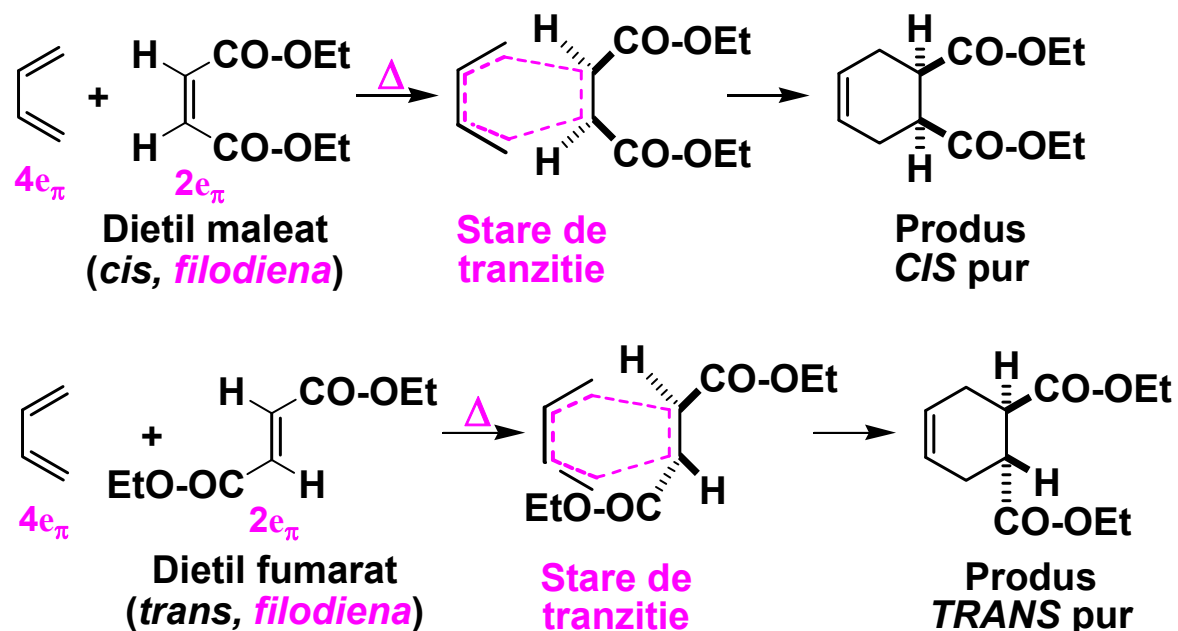
- cicloaditii [4 + 2] la care participa: o *diena* (cu 4 electroni π)
- o *filodiena* („*dienofila*”, cu 2 electroni π , o alchena sau un compus nesaturat cu o dubla legatura)
- au loc numai la cald („*conditii termice*”)

EXEMPLE:

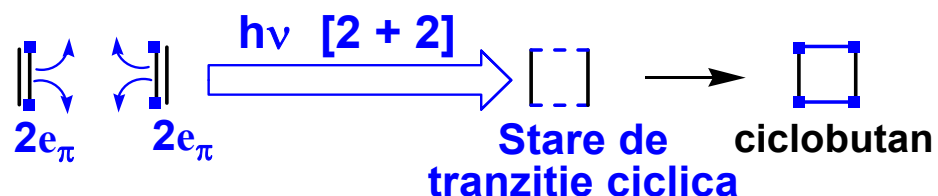




EXEMPLU DE CICLOADITIE [4 + 2] **DIELS-ALDER** TOTAL DIASTEREOSPECIFICA



- **cicloaditii [2 + 2]** la care participa doua alchene sau doi compusi nesaturati cu o dubla legatura, fiecare cu cate **2 electroni π** : au loc **numai in conditii fotochimice** de exemplu:

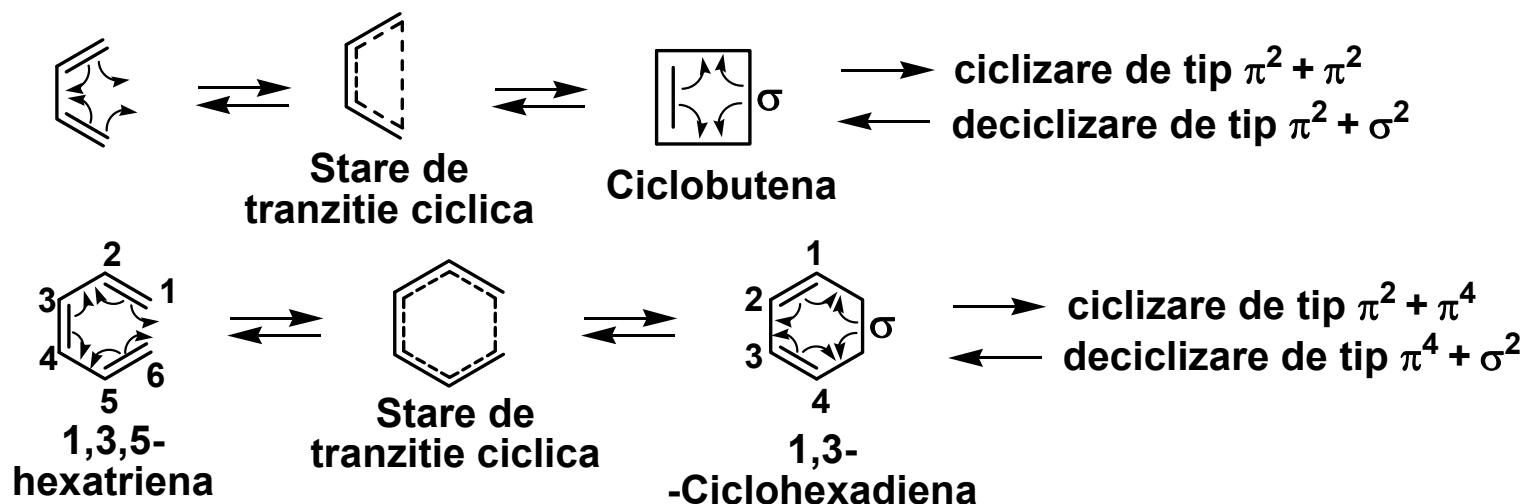


I.1.4.2.3.2. Reactii electrociclice (Diels – Alder)

Sunt reactii de ciclizare ale polienelor conjugate cu urmatoarele caracteristici fundamentale:

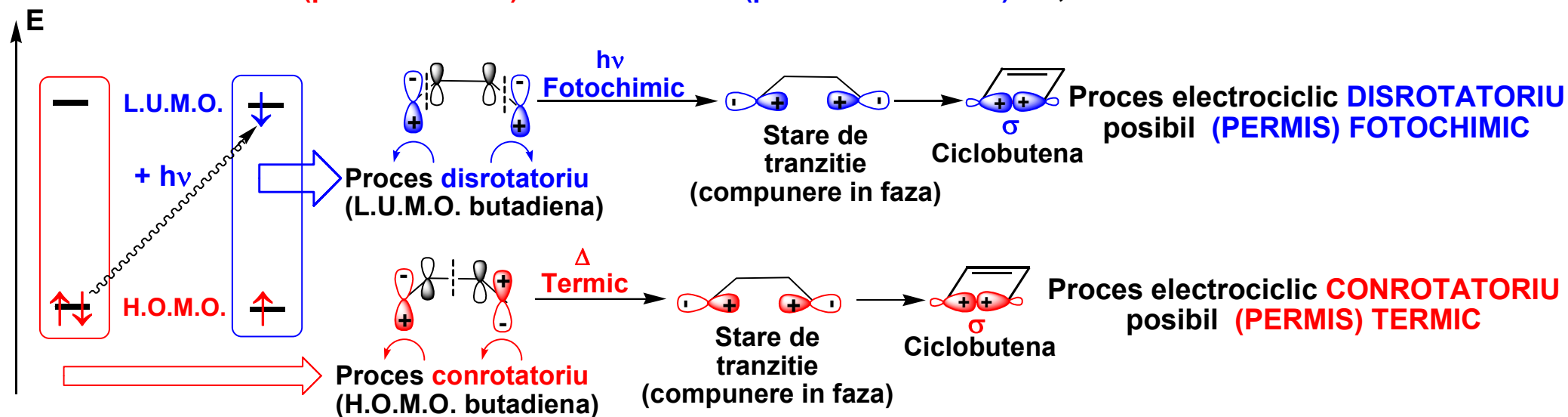
- i) au loc cu participarea electronilor π de pe orbitalii de frontiera (Curs 2) ai polienei: *orbitalul molecular de legatura de cea mai inalta energie H.O.M.O.* (Curs 2, Curs 5) sau *orbitalul molecular de antilegatura de cea mai joasa energie L.U.M.O.* (Curs 2, Curs 5).
- ii) se realizeaza o noua legatura $\sigma_{Csp^3-Csp^3}$ intre atomii de carbon aflati la capetele sistemului conjugat (e.g. poz. 1 si 4)
- iii) in functie de numarul de electroni π existenti in poliena conditiile de reactie sunt:
 - Poliene conjugate continand $(4n) e_{\pi}$ (e.g., $n = 1$, $H_2C=CH-CH=CH_2$)
 - ciclizeaza in **conditii fotochimice** ($h\nu$) prin **mecanism disrotatoriu**.
 - ciclizeaza in **conditii termice** ($\Delta > 100^\circ C$) prin **mecanism conrotatoriu**.
 - Poliene conjugate continand $(4n+2) e_{\pi}$ (e.g., $n = 1$, $H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$)
 - ciclizeaza in **conditii fotochimice** ($h\nu$) prin **mecanism conrotatoriu**.
 - ciclizeaza in **conditii termice** ($\Delta > 100^\circ C$) prin **mecanism disrotatoriu**.
- iv) procesele au loc prin intermediul unor **stari de tranzitie ciclice**.
- v) sunt procese reversibile de izomerizare: structura aciclica \rightleftharpoons structura ciclica

EXEMPLE:



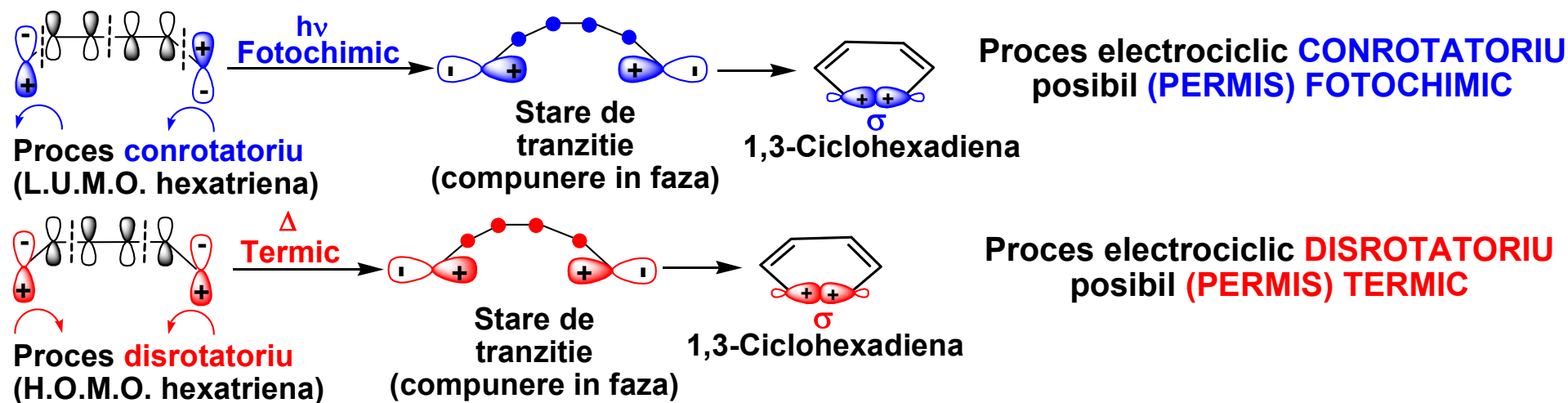
EXEMPLE:

Ciclizarea **conrotatorie (posibila termic)** sau **disrotatorie (posibila fotochimic)** a 1,3-butadienei in ciclobutena.



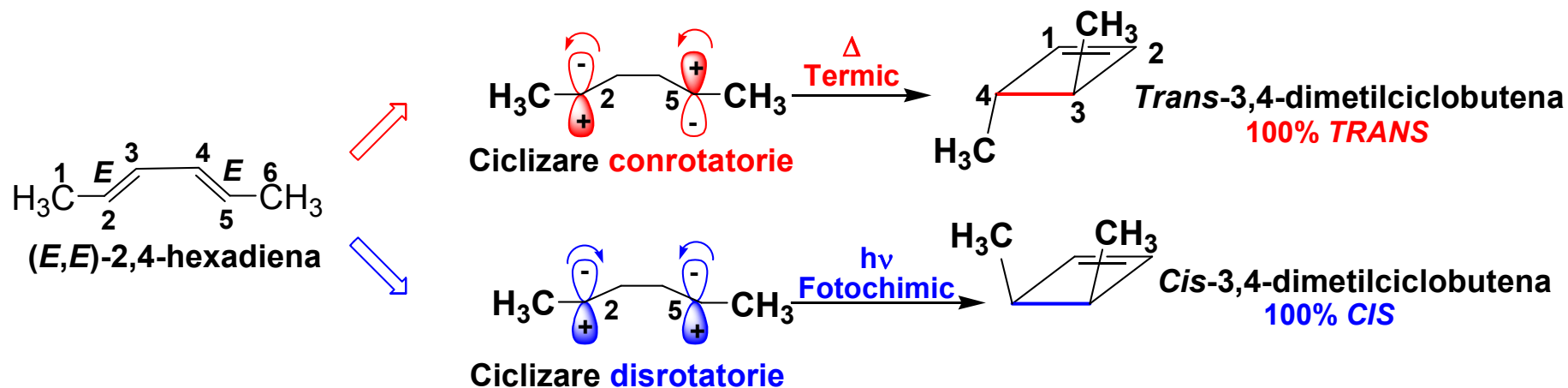
Reversibilitatea reactiei in acest caz se refera la instabilitatea termodinamica a ciclobutenei, puternic tensionata angular Baeyer (Curs 3, Curs 6), in raport cu 1,3-butadiena.

Ciclizarea **disrotatorie (posibila termic)** sau **conrotatorie (permisa fotochimic)** a 1,3,5-hexatrienei in 1,3-ciclohexadiena.



APLICATII SINTETICE SI INDUSTRIALE:

In functie de conditiile de reactie alese (**termic** sau **fotochimic**), inchiderea de ciclu se poate realiza cu **diastereoselectivitate totala** in directia **obtinerii unui singur diastereomer**.

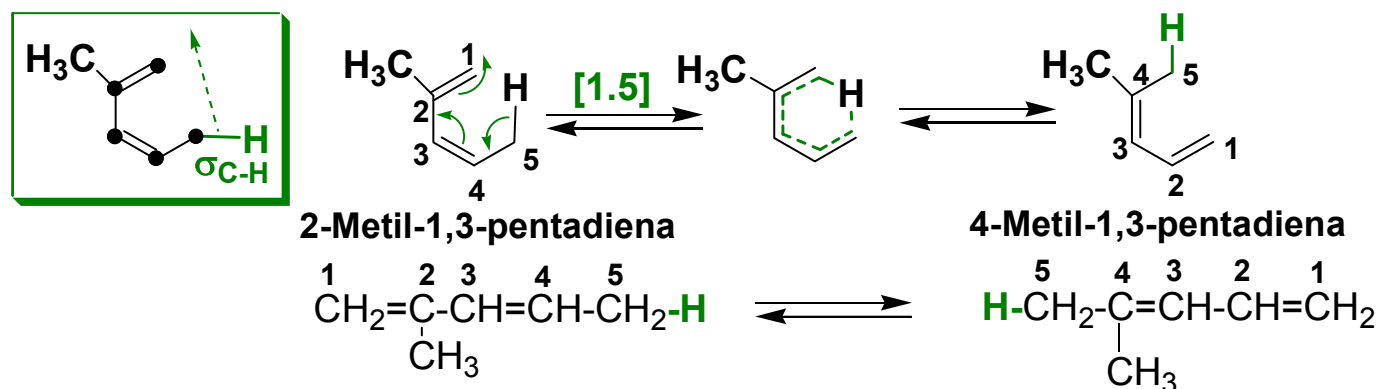
**I.1.4.2.4. Reactii de transpozitie sigmatropica ale dienelor**

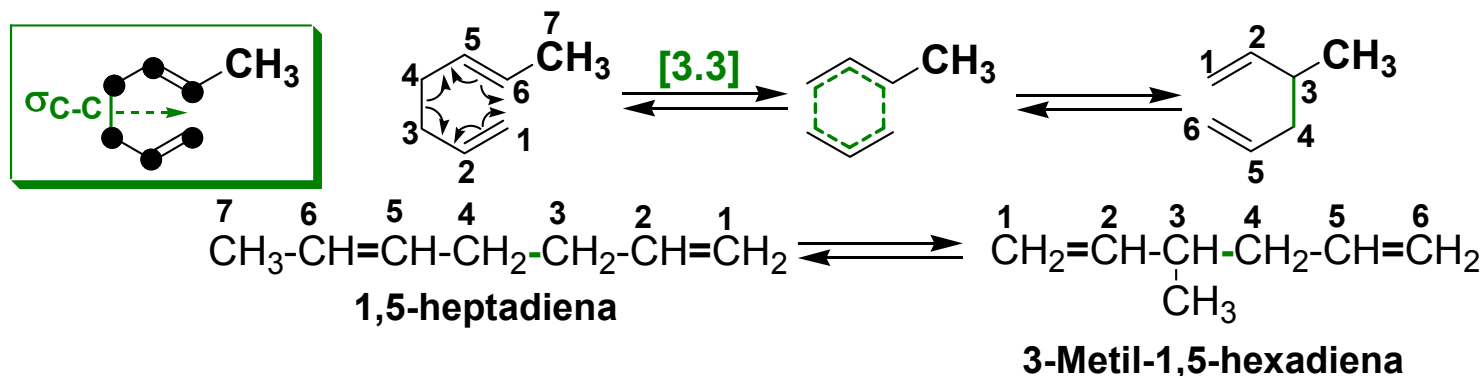
Reactii de izomerizare reversibila in cursul carora, **f o r m a l**, o legatura simpla σ „migraza” in interiorul unui sistem de duble legaturi (ne)conjugate, concomitent cu refacerea acestui sistem.

Au loc, de obicei, sub influenta temperaturii, ca si reactiile periciclice, prin intermediul unor stari de tranzitie ciclice.

Se simbolizeaza ca „**transpozitii sigmatropice**” [i.j.] unde indicii „i” si „j” se refera la migrarea legaturii σ intr-o pozitie finala aflata la o distanta de (i-1) si (j-1) atomi de capetele initiale ale legaturii σ .

Exemplu: **migrarea unei legaturi σ_{C-H}**



Exemplu: migrarea unei legaturi σ_{C-C} 

I.1.5. HIDROCARBURI ALIFATICE NESATURATE – ALCHINE

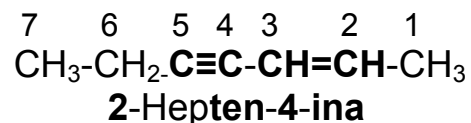
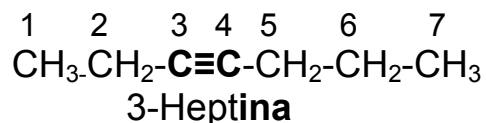
Definitie: hidrocarburi alifatiche nesaturate care contin o legatura tripla si care au formula generala $\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$ (N.E. = 2).

I.1.5.1. Nomenclatura si structura

Nomenclatura: se realizeaza prin inlocuirea sufixului an din denumirea alcanului cu acelasi numar de atomi de carbon cu sufixul ina (eng. *ine*). Sufixul care indica radicalii este inil (e.g. $\text{HC}\equiv\text{C-}$, *etinil*).

incepand cu alchinele C_4 trebuie precizata si pozitia in catena a legaturii triple.

in cazul existentei, **pe langa legatura tripla** si a unei **legaturi duble** (hidrocarburi numite „enine”), aceasta din urma **are prioritate de citare**.



Structura si proprietati spectrale (Curs 1, 2, 4 si 5).

Numai alchinele $\text{C}_2 - \text{C}_4$ sunt gaze, restul sunt lichide iar cele superioare sunt solide.

Au densitatea mai mica decat a apei in care sunt mult mai solubile decat alcanii.

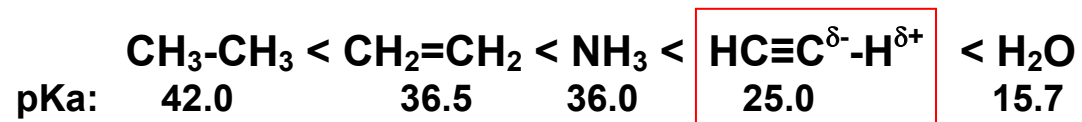
Alchinele sunt solubile in solventi organici si, in mod remarcabil, in acetona.

I.1.5.2. Reactivitatea alchinelor

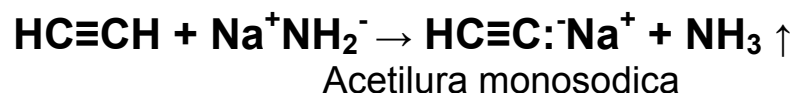
I.1.5.2.1. Caracterul acid

Alchinele cu dubla legatura terminala ($R-C\equiv C-H$) manifesta aciditate slaba la nivelul legaturii polare σ_{Csp-H} datorita continutului de 50% orbital „s” in orbitalul hibrid „sp”: *electronii din orbitalul de legatura σ_{Csp-H} au un nivel energetic scazut si sunt mai atrasi de catre elementul mai electronegativ, Carbonul hibridizat sp (Curs 1, Curs 2).*

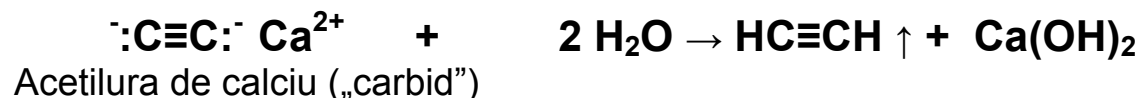
Intr-o scara aproximativa a aciditatii avem:



In comparatie cu alte hidrocarburi alifatice, acetilena poate fi deprotonata prin utilizarea unor baze foarte tari, dar uzuale.

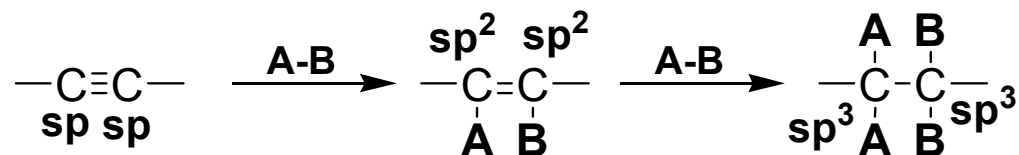


Acizii mai tari ca acetilena (e.g., apa) o dezlocuiesc din combinatiile sale alcaline sau alcalino-pamantoase: *acestea nu sunt stabile in mediu apos.*



I.1.5.2.2. Reactii de aditie la legatura tripla din alchine -C≡C-

In comparatie cu alchenele, alchinele au o reactivitate mai scazuta in reactiile de **aditie electrofila (A.E.)** sau **radicalica (A.R.)**. Cele doua legaturi π din alchine au o reactivitate independenta: aditia la legatura tripla decurge in doua etape succesive, de obicei separabile.



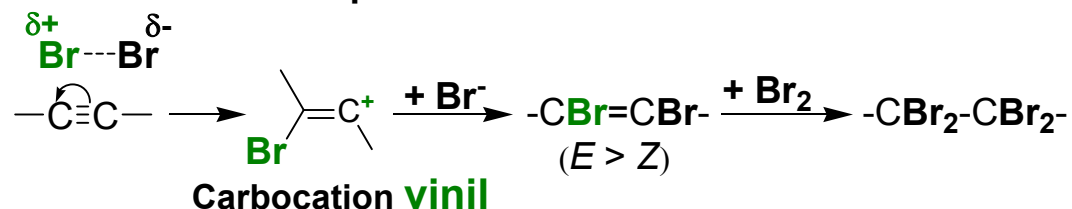
I.1.5.2.2.1. Aditia hidrogenului

Vezi sinteza diastereoselectiva a alchenelor (Curs 6).

I.1.5.2.2.2. Reactii de aditie electrofila la legatura tripla din alchine

HALOGENII CA ELECTROFILI

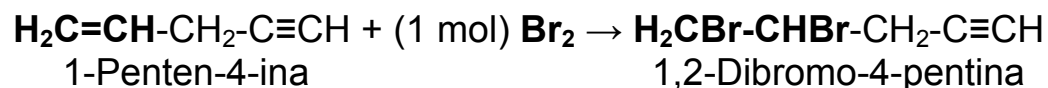
Prezinta interes aditia bromului si clorului, in mediu de solvent inert, la intuneric si temperatura joasa, pentru a avea o reactie in doua etape controlabile si separabile:



- i) intermediarul carbocationic (**vinil**) este o structura deschisa si nu ciclica (haloniu, alchene, Curs 7) datorita tensiunilor angulare puternice intr-un ciclu de trei atomi nesaturat; *este mult mai instabil decat carbocationii alchil.*
- ii) dihalogeno derivatul nesaturat intermediar are o reactivitate mai mica la nivelul dublei legaturi, asadar el poate fi izolat (reactia poate fi stopata in acest stadiu).
- iii) diastereoselectivitatea observata in prima etapa de aditie este, de-obicei, majoritara **TRANS (E)**.

Reactivitatea „eninelor” (hidrocarburi care contin atat o legatura dubla cat si una tripla):

Daca enina este **neconjugata**, se manifesta **reactivitatea mai mare a legaturii duble fata de cea tripla**:



Daca enina este **conjugata**, **reactivitatea este comparabila, rezultand amestecul posibil al celor doi produse**:

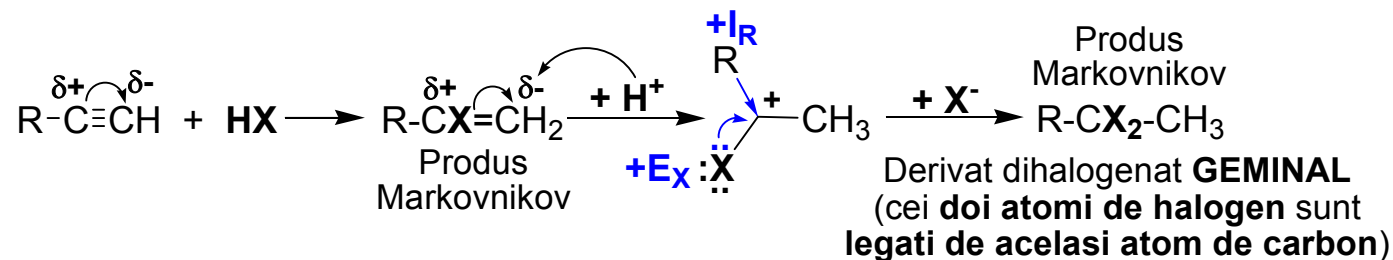


Nu sunt de interes: iodurarile (datorita reactivitatii scazute a iodului) si **fluorurarile** (mult prea energice pentru a putea fi convenabil controlate).

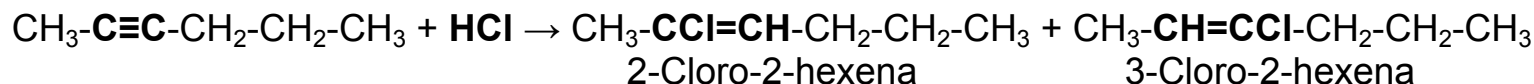
PROTONUL CA ELECTROFIL

HIDRACIZII HALOGENATI (HF, HCl si HBr) se aditioneaza la legatura tripla in conditii de *cataliza electrofila*, in prezenta HgCl_2 (ionul mercuric Hg^{2+} este el insusi **electrofil, Curs 7).**

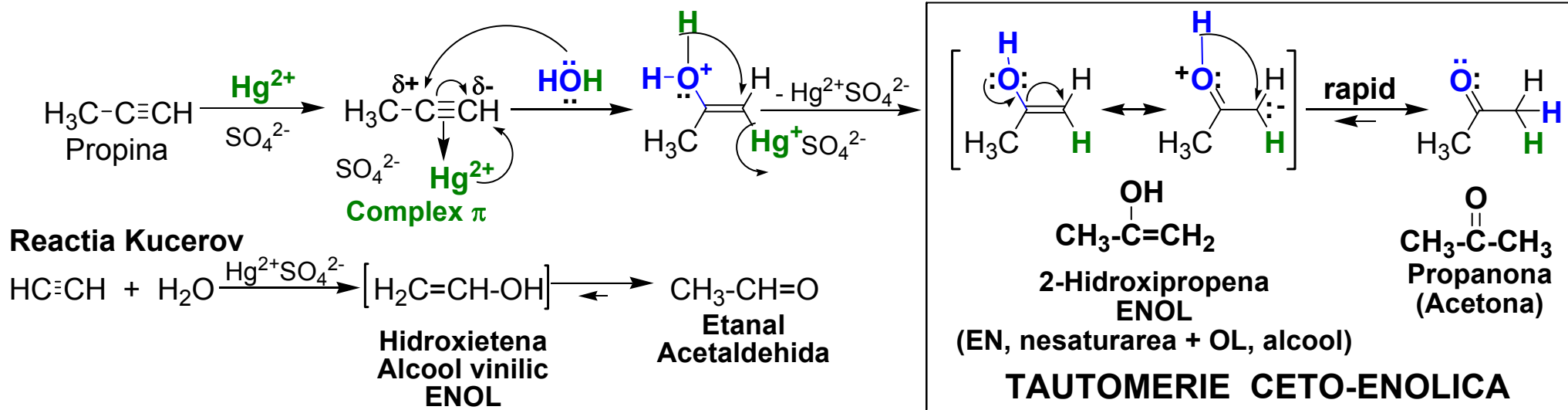
In cazul alchinelor nesimetrice cu tripla legatura marginala, regioselectivitatea aditiei este totala, urmand regula lui Markovnikov:



Regioselectivitatea este slaba in cazul alchinelor nesimetrice cu tripla legatura interna:

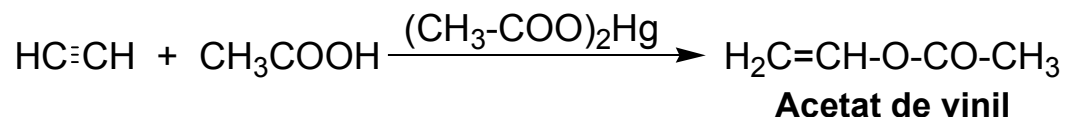
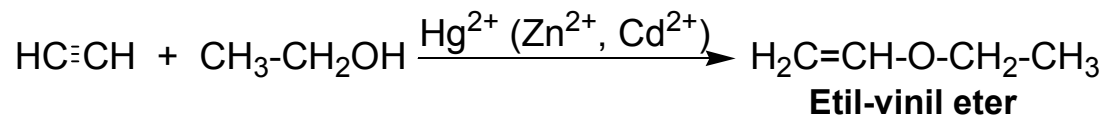


APA se aditioneaza la legatura tripla regioselectiv evidentiind rolul catalitic al ionului mercuric utilizat ca HgSO_4 .



Relatia de izomerie intre **ENOL (INSTABIL)** si **COMPUSUL CARBONILIC** consta in **localizarea diferita a unui proton** si de aceea se numeste **TAUTOMERIE PROTOTROPICA** de tip **CETO-ENOLIC**. Ce doi izomeri se numesc **TAUTOMERI**.

Dupa un mecanism similar decurg **aditia alcoolilor** si cea a **acidului acetic la acetilena**:

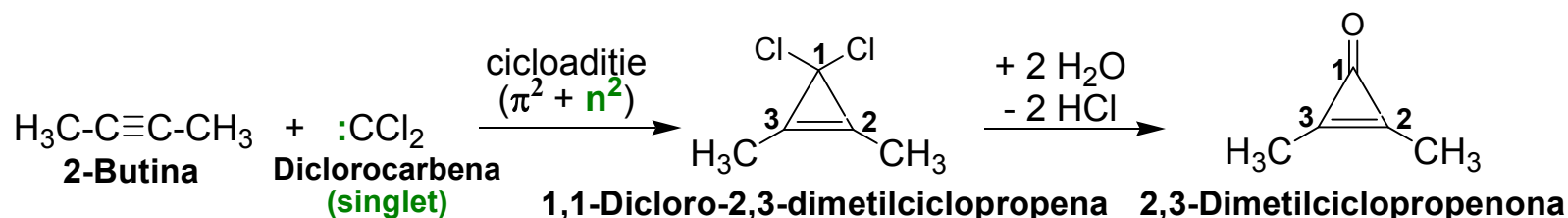
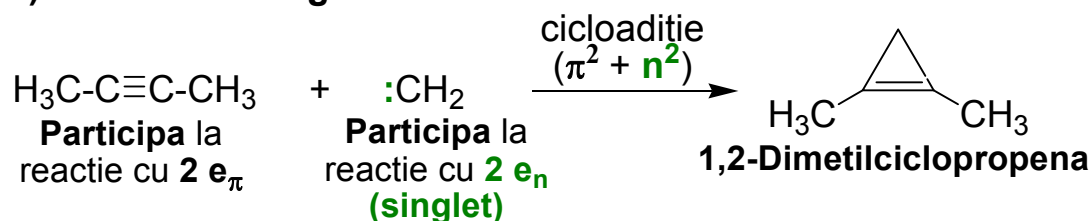


Acetatul de vinil poate **polimeriza radicalic (A.R., Curs 7)** fiind un **monomer vinilic**.

I.1.5.2.2.3. Reactii de cicloaditie

Alchinele sunt mai putin reactive in reactiile de cicloaditie, in comparatie cu alchenele.

A) Cicloaditia (insertia $\pi^2 + n^2$) carbenelor singlet:



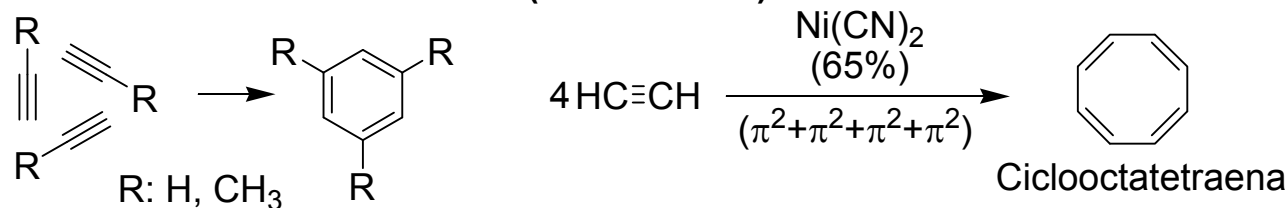
Este o metoda predilecta de preparare a ciclurilor mici dar foarte instabile.

Utilizarea **diclorocarbenei (mai stabila ca si carbena ca atare)** si a 2-butinei conduce la obtinerea de compusi izolabili.

B) Ciclotrimerizarea ($\pi^2 + \pi^2 + \pi^2$):

Consta din **doua cicloaditii ($\pi^2 + \pi^2$) succesive**, furnizand **derivati substituiti ai benzenului**.

Acetilena ciclotrimerizeaza in cele mai dure conditii (600 – 800 °C) si cu randamnetul cel mai mic (cca. 30%).



I.1.5.2.2.4. Reactii de aditie nucleofila (A.N.) la legatura tripla din alchine

Notiunea de **REACTANTI (AGENTI) NUCLEOFILI**: simbol **Nu:** sau **Nu:**

Ioni cu sarcina negativa (anioni ai nemetalelor), grupe de atomi cu sarcina negativa si molecule neutre continand un atom cu electroni neparticipanti polarizabili care, intr-o ambienta de reactie, manifesta afinitate fata de centre de reactie (atomi) cu sarcina pozitiva sau cu densitate de electroni scazuta (electrofili, E⁺).

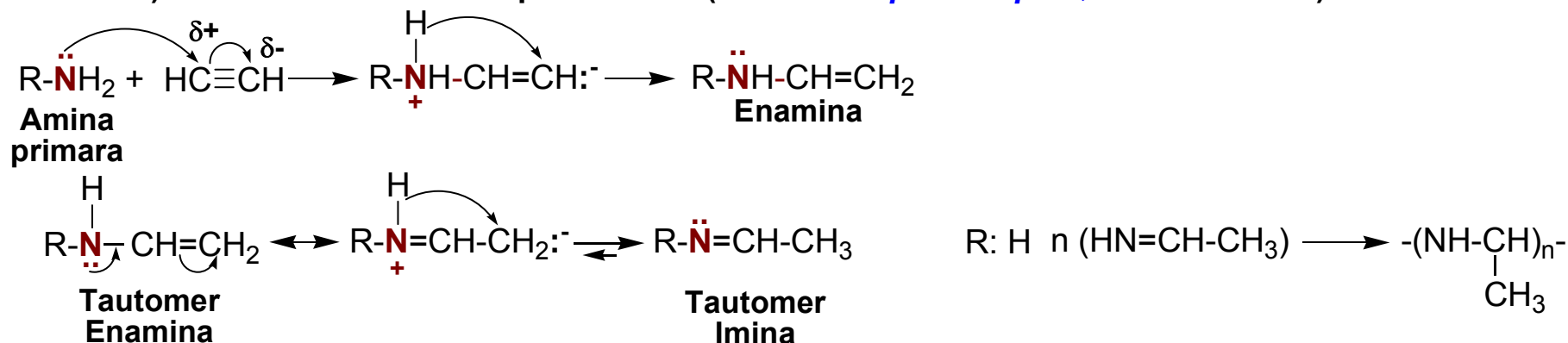
Ioni monoatomici cu sarcina negativa: **I⁻**, **Br⁻**, **Cl⁻**, **F⁻**, **S²⁻**, **H:⁻**.

Ioni poliatomici cu sarcina negativa: **HS⁻**, **NC⁻**, **HO⁻**, **R-CO-O⁻**, **R-O⁻**, **R-C≡C:⁻**, etc.

Molecule neutre continand un atom cu electroni neparticipanti polarizabili: **R-NH₂**, **NH₃**, **R-OH**, **H₂O**, **R-SH**, **H₂S** etc.

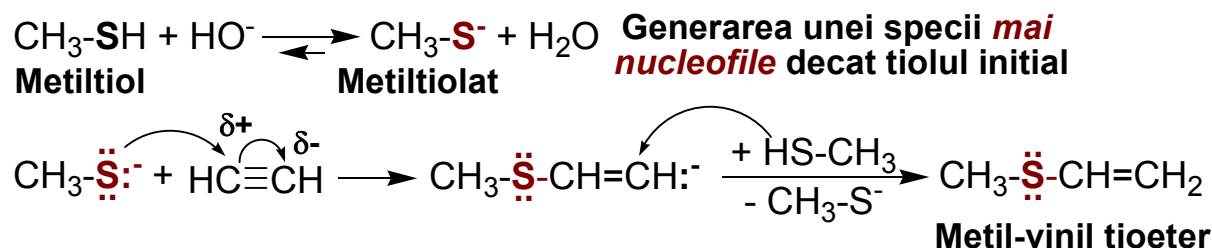
A) REACTII DE ADITIE NUCLEOFILA ALE NUCLEOFILILOR CU AZOT

Prin **aditia nucleofila** a aminelor primare (CURS 11) la alchine se formeaza enamine (en: sufixul nesaturarii in secventa >N-C=C) care tautomerizeaza rapid in imine (*tautomerie prototropica*, vezi I.1.5.2.2.2.).



Utilizarea amoniacului da un produs de reactie **instabil**, rapid polimerizabil.

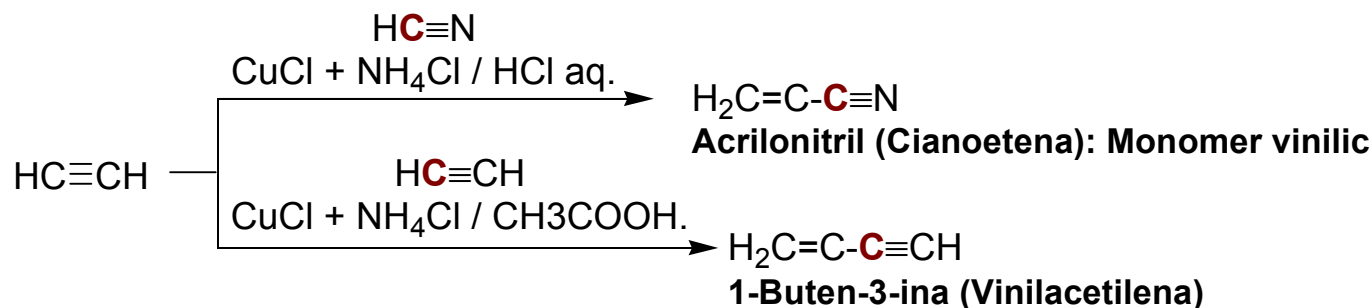
B) REACTII DE ADITIE NUCLEOFILA ALE NUCLEOFILILOR CU SULF



Observatie: datorita electronegativitatii mai mici si polarizabilitatii mai mari a electronilor neparticipanti de la sulf, **tiolii** (R-SH) sunt mai **nucleofili** decat **alcoolii** (R-OH): alcoolii se aditioneaza la legatura tripla din alchine prin **mecanism electrofil** (vezi I.1.5.2.2.2.).

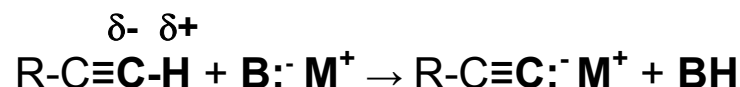
C) REACTII DE ADITIE NUCLEOFILA A NUCLEOFILILOR CU CARBON

Sunt de interes **aditiile nucleofile** a acidului cianhidric (HC≡N) si a acetilenei in conditii catalitice.



I.1.5.2.3. Combinatii ionice ale alchinelor: acetiluri

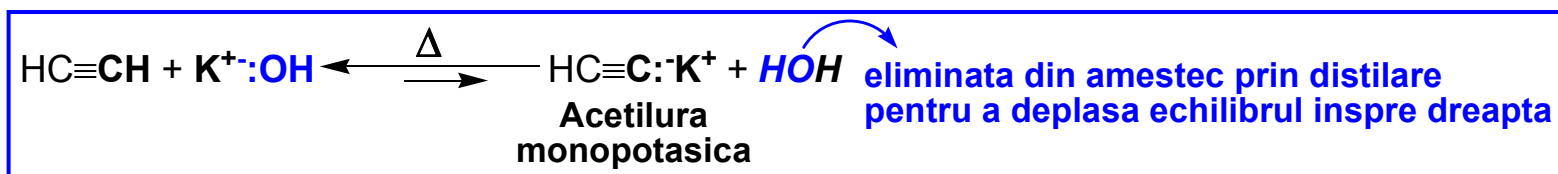
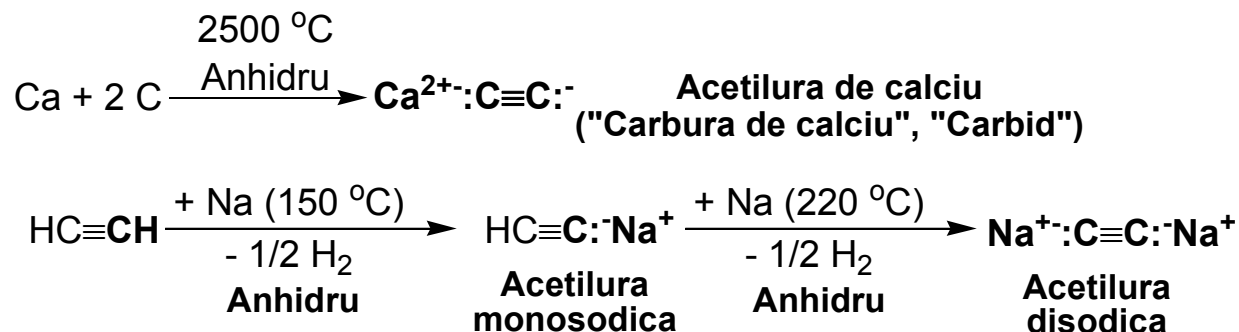
Numai alchinele cu legatura tripla marginala (R-C≡CH) au capacitatea de a se deprotona, in prezenta **bazelor tari**, spre a da combinatii ionice cu metale alcaline (Li⁺, Na⁺, K⁺) sau alcalinopamantoase (Ca²⁺).



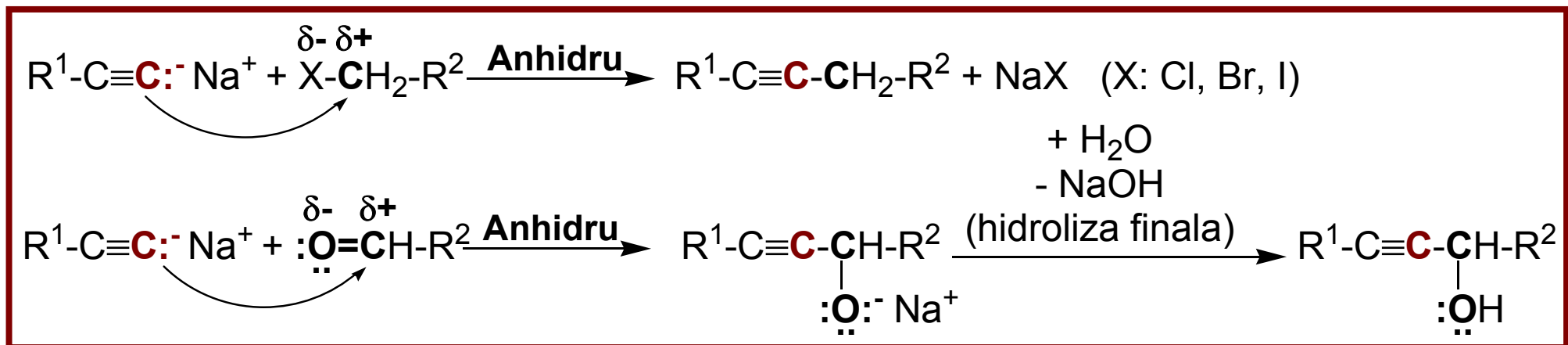
De-obicei, **bazele tari se prepara „in situ”** si sunt baze mai tari decat ionul de hidroxil HO⁻ (e.g., ionul de amidura):



Deși nu sunt stabile în prezența apei (cu care hidrolizează violent, refacând alchina), unii hidroxizi alcalini pot fi utilizați cu succes la prepararea acetilurilor alcaline **cu condiția îndepărtării, progresive, a apei din sistem**:



Acetilurile alcaline sunt imediat utilizate în sinteza organică drept **nucleofili cu carbon** față de **compusi halogenati reactivi** sau **compusi carbonilici** (sinonim *reactii de etinilare*, vezi și CURS 12, II.4.5.2):

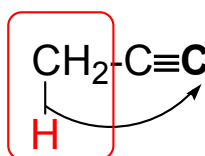


În urma acestor reacții se formează noi legături carbon-carbon, de obicei cu randamente mari.

Similar alchenelor, atomul de **carbon hibrid sp^3** adjacent unei legaturi triple ($C-C\equiv C-$) are o **reactivitate marita** (**pozitie „propargilica”**) mai ales in cazul **compusilor ionici** (vezi **POZITIE ALILICA**, Curs 7; **POZITIE BENZILICA**, Curs 9):

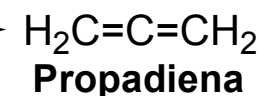
HC≡CH-CH₂- Radical propargil

Pozitie „propargilica”



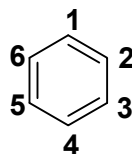
Transpozitia propargilica: alchina ⇌ alena

+ H₂O, - KOH
(hidroliza finala)



I.2. HIDROCARBURI AROMATICE (A R E N E)

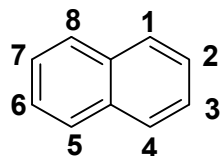
Definitie: hidrocarburi care au ca unitate structurala de baza inelul (nucleul) benzenic.



Clasificarea de baza:

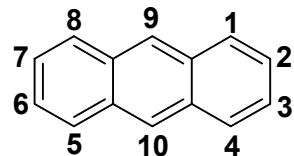
- **MONONUCLEARE:** au formula generala C_nH_{2n-6} (N.E. = 4) si contin un singur inel (nucleu) benzenic.
- **POLINUCLEARE:**

Cu nuclee benzenice condensate, de exemplu:



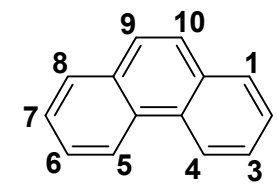
Naftalen

1, 4, 5, 8 Pozitii α
2, 3, 6, 7 Pozitii β
1(4) vs. 8(5) Pozitii Peri



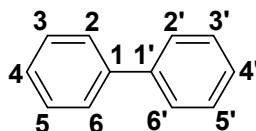
Antracen

1, 4, 5, 8 Pozitii α
2, 3, 6, 7 Pozitii β
9 vs. 10 Pozitii Mezo

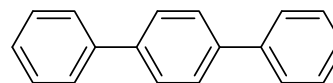


Fenantren

Cu nuclee benzenice izolate, de exemplu:



Bifenil

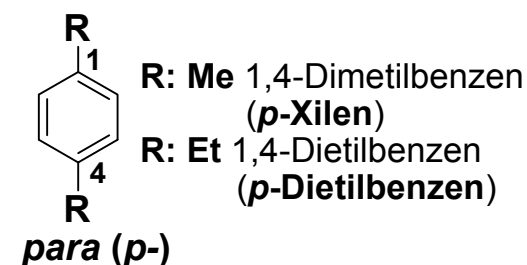
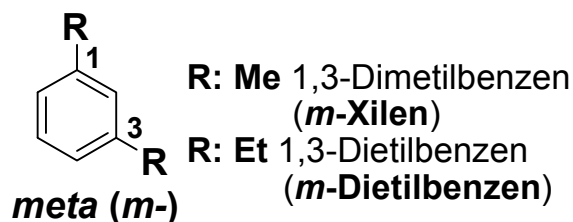
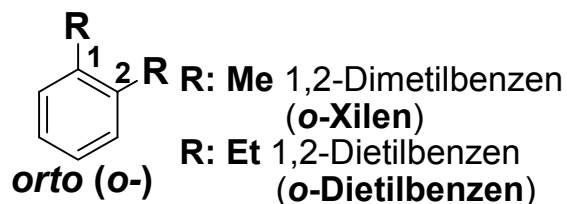


p-Terfenil

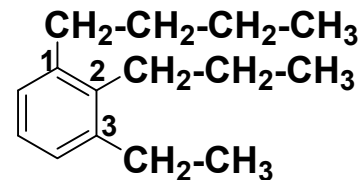
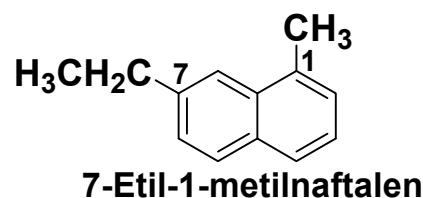
I.2.1. Nomenclatura

Principii generale:

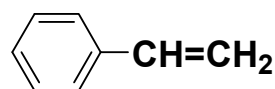
- i) sunt in uz curent denumiri specifice fiecarui termen, caracteristica comuna fiind sufixul **en** (eng. **ene**).
- ii) pentru arenele monociclice disubstituite cu acelasi radical (benzenii disubstituiti) regioizomerii (Curs 3) se definesc cu ajutorul prefixelor *orto*, *meta*, *para* sau numerotarii de pozitie 1-2, 1-3, 1-4.



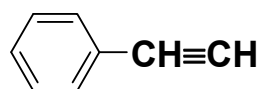
- iii) numerotarea pozitiilor se face astfel ca suma cifrelor sa dea cel mai mic numar, de exemplu:



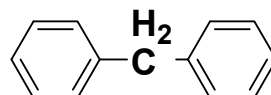
- iv) in cazul benzenilor substituiti cu radicali alifatici, denumirea se poate face fie ca hidrocarbura aromatica (benzen substituit) fie ca hidrocarbura alifatica avand un radical aromatic, de exemplu:



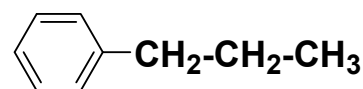
Feniletena
Vinilbenzen
Stiren



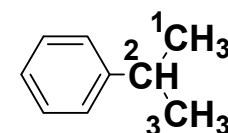
Fenilacetilena
Etilbenzen



Difenilmetan



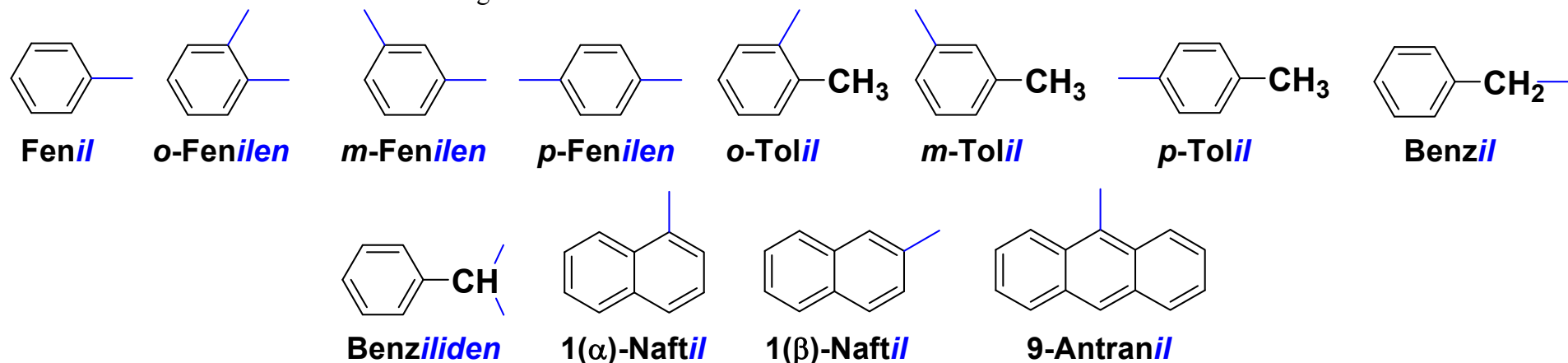
Propilbenzen
Fenilpropan



2-Fenilpropan
Izopropilbenzen
Cumen

Nomenclatura radicalilor aromatici:

Sufixul **il** defineste radicalii monovalenti; sufixul **ilen** defineste radicalii divalenti cand este vorba despre doi atomi de carbon diferiti; sufixul **iliden** defineste radicalii divalenti la acelasi atom de carbon:



I.2.2. Structura stării aromatice

Vezi CURS 2, 4 – 6 (R.M.N., I.R., U.V.).

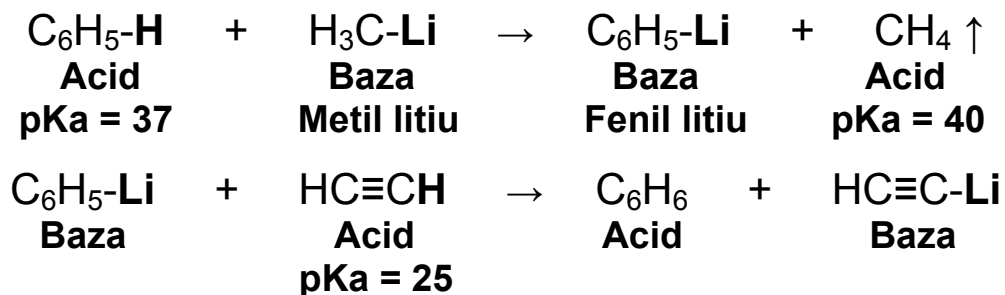
Benzenul și alchilbenzenii sunt lichide nemiscibile cu apă și cu o densitate mai mică decât cea a apei. Arenele polinucleare sunt solide.

I.2.3. Reactivitatea arenelor

I.2.3.1. Caracterul acido-bazic

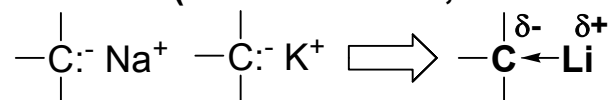
ACIDITATEA BENZENULUI:

Benzenul, ca atare, are un caracter mai slab acid ($pK_a = 37$) în comparație cu acetilena ($pK_a = 25$, vezi I.1.5.2.1.) totuși, mai puternic decât cel al alcanilor (e.g. $pK_{a,CH_4} = 40$, vezi I.1.5.2.1.) ceea ce permite transformarea sa în compusi organometalici, utilizați, la rândul lor ca baze puternice (vezi și CURS 9, detalii la II.1.5.2.):



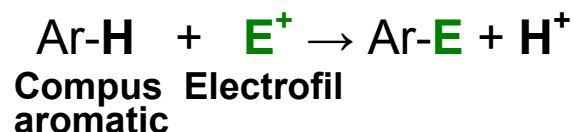
De reținut:

În cazul combinațiilor LITIAȚE (Li este elementul chimic alcalin cel mai puțin electropozitiv din Grupa 1) relația sa cu atomul de carbon este covalent polară și nu ionică (vezi și CURS 9, detalii la II.1.5.2.).

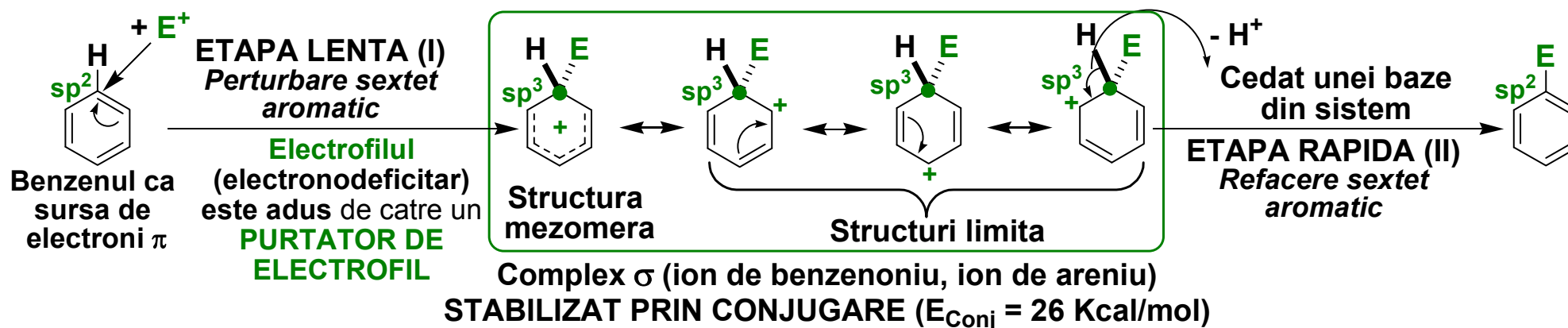


I.2.3.2. Reacții de substituție electrofilă (S.E.)

Sunt reacții tipice hidrocarburilor și compusilor cu nuclee aromatice de forma:



Mecanismul general în cazul benzenului:



Nota 1: **electrofilul** ca atare E^+ nu există niciodată liber, el este adus în vecinătatea compusului aromatic de către un **PURTATOR DE ELECTROFIL SPECIFIC** și care îl pune în libertate în momentul atacului electrofil.

Nota 2: există, cel mai adesea, o etapă premergătoare în care **Purtatorul de Electrofil** se formează.

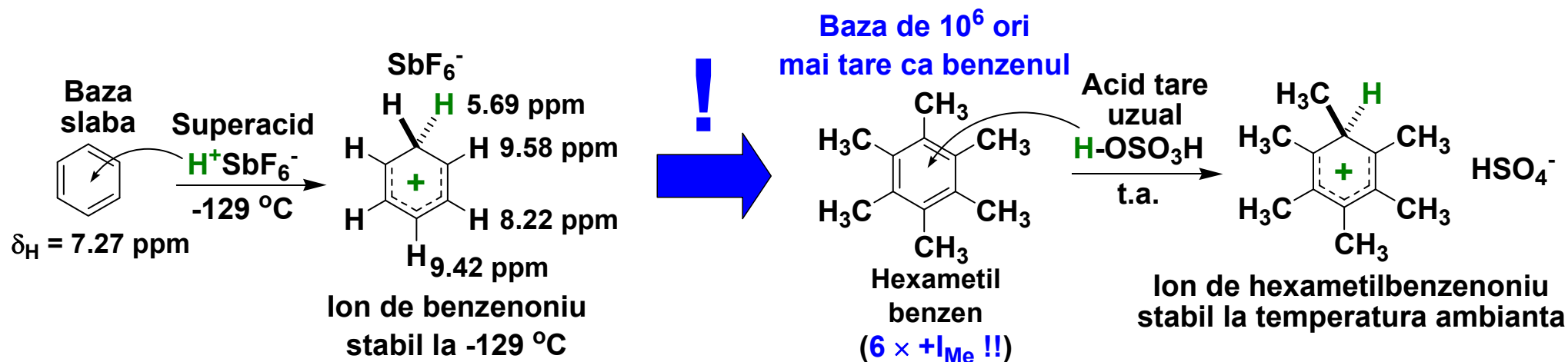
Nota 3: în condițiile generale descrise, **MECANISMUL CONSTA DIN DOUA ETAPE SUCCESIVE**.

Nota 4: dacă noua legătură formată $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-E}}$ este mai puternică decât cea inițială $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-H}}$, **REACTIA ESTE IREVERSIBILĂ**.

Nota 5: dacă noua legătură formată $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-E}}$ este mai slabă decât cea inițială $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-H}}$, procesul este reversibil și se pune problema deplasării lui în sensul dorit.

I.2.3.2.1. Protonul ca electrophil

Benzenul si unii derivati alchilati ai sai se pot protona, ca urmare a atacului electrophil al unui proton (cedat de catre un acid suficient de puternic), asupra electronilor π care formeaza sextetul aromatic.



Acest gen de experimente pun in evidenta:

- caracterul foarte slab bazic al benzenului si, in crestere, cel al alchilbenzenilor, ca o consecinta a **cumularii efectului electronospingator $+I_R$ al grupelor alchil R** (e.g., Me); acest **fapt mareste densitatea de electroni la nivelul nucleului aromatic**.
- existenta efectiva a ionilor de benzenoni, analizabili prin ^1H si ^{13}C RMN.

I.2.3.2.2. Electrophili cu azot. Nitrarea. Dovezi ale mecanismului S.E.

In cazul concret al nitrarii benzenului reactia stoichiometrica este:

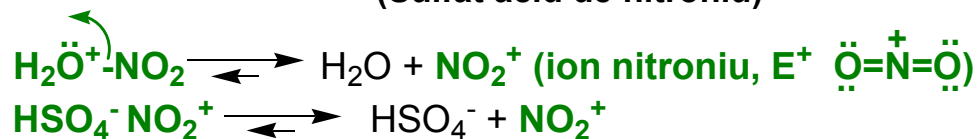
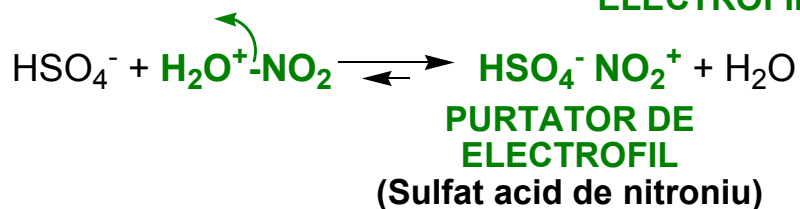
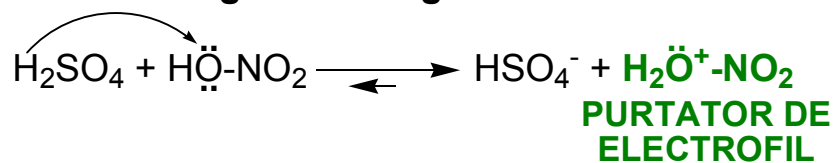


Reactia se executa, uzual, utilizand **amestecul $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, ambele concentrate** („amestec nitrant”, „amestec sulfonitric”).

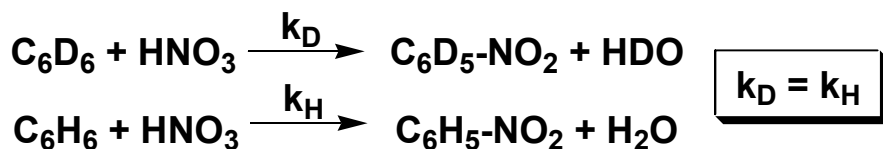
Rolul H_2SO_4 , acid mai tare ca HNO_3 , este de a determina formarea **purtatorilor de electrophil** si, implicit, a **electrophilului**.

De retinut: orice alt acid mai tare ca HNO_3 poate fi utilizat in acest scop.

Mecanism si diagrama energetica a reactiei in cazul benzenului:



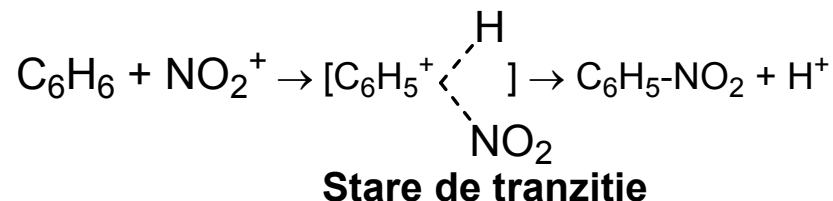
Nitrarea deuteriobenzenului C₆D₆ se desfasoara, in conditii identice, cu aceeasi viteza globala



De retinut:

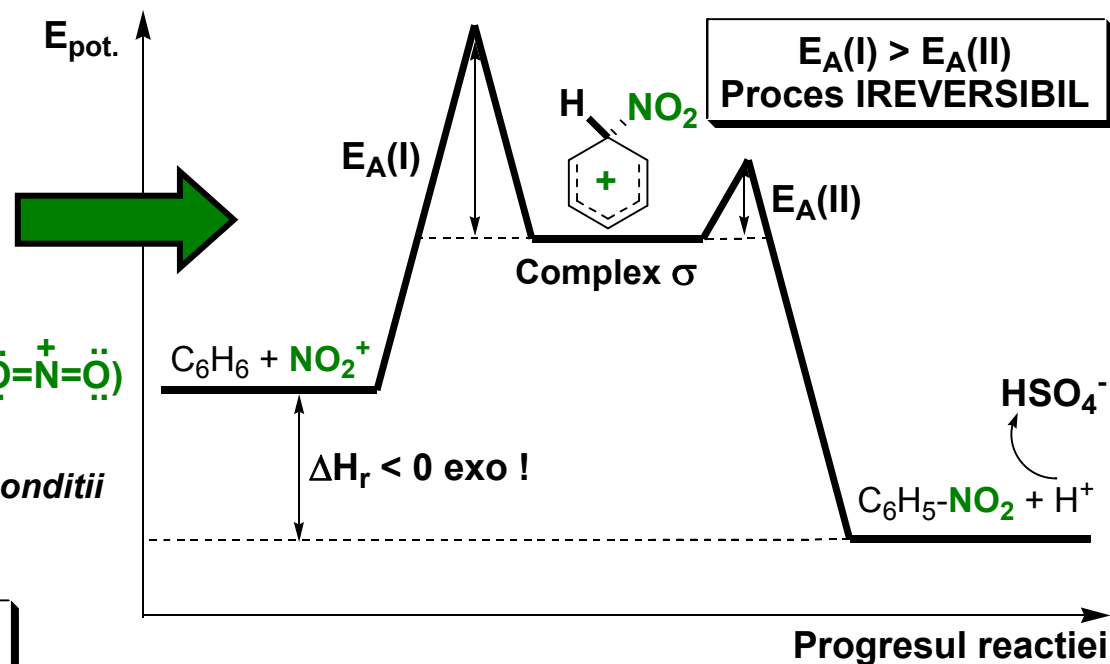
Procesul S.E. de tipul celui ilustrat prin reactia de nitrare are loc in doua etape succesive si este ireversibil deoarece:

- i) inlocuind hidrogenul (H) cu deuteriul (D), legatura $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ cu $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-D}}$, a carei viteza de rupere este de 5 – 8 ori mai mica aceasta modificare nu se regaseste in viteza globala a procesului deoarece scindarea legaturii C-H (sau C-D) se produce intr-o etapa atat de rapida, Etapa a II-a, incat diferenta intre cele doua tipuri de legaturi nu se observa.
- ii) daca procesul ar avea loc intr-o singura etapa, printr-o stare de tranzitie si nu printr-un intermediar cationic adica:



ar trebui, din nou, ca nitrarea C₆D₆ sa decurga de cca. 5 – 8 ori mai lent decat cea a C₆H₆ ceea ce *nu se intampla*.

- iii) viteza atacului electrofil prin **ionul nitroniu NO₂⁺** (Etapa I) este aceeasi, indiferent de substrat, C₆D₆ sau C₆H₆.



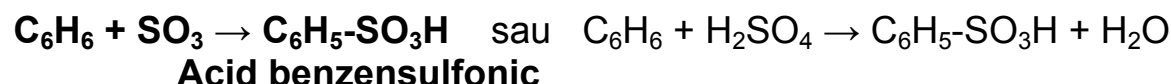
iv) se spune despre aceasta reactie ca **NU MANIFESTA EFECT IZOTOPIC CINETIC**.

v) este **metodologia preferata** de sinteza a **nitroderivatilor aromatici**.

vi) **ionul de nitroniu** este un **agent electrophil foarte reactiv**, indiferent de modul de generare (e.g. chiar din unele saruri ale sale, **$\text{ClO}_4^- \text{NO}_2^+$ perclorat de nitroniu**, **$\text{BF}_4^- \text{NO}_2^+$ tetrafluoroborat de nitroniu**) iar **noua legatura creata $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-NO}_2$** este una dintre cele mai puternice in clasa compusilor aromatici.

I.2.3.2.3. Electrofili cu sulf. Sulfonarea. S.E. reversibila

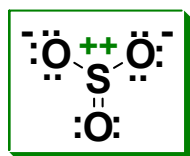
In cazul concret al sulfonarii benzenului reactia stoichiometrica este:



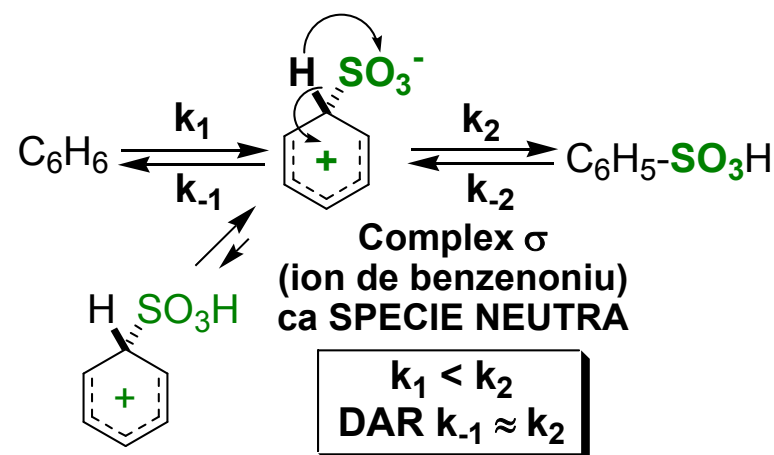
In urma reactiei se formeaza **acizi sulfonici aromatici (acizi „arilsulfonici”)** considerati ca **acizi organici tari**.

Agentii de sulfonare uzuali sunt: **SO_3 (trioxid de sulf ca atare, electrophil foarte reactiv)**, **H_2SO_4 conc. (92 – 98 %)** sau **combinarea celor doua, SO_3 dizolvat in H_2SO_4 (acid sulfuric „oleum”)**.

Mecanism general in cazul benzenului:



electrophil ca specie neutra dar cu mare deficit de electroni la sulf



De retinut:

- i) noua legatura formata ($\text{Csp}^2\text{-S}$) fiind mai slaba decat cea desfacuta $\sigma_{\text{Csp}^2\text{-H}}$, procesul de sulfonare este reversibil deoarece complexul σ , **AMFIONIC**, poate expulza, cu viteze sensibil egale, fie **electrophilul SO_3** fie **electrophilul H^+** .
- ii) in reactiile de sulfonare poate fi pus in evidenta **EFECTUL IZOTOPIC CINETIC**.

iii) deplasarea echilibrului inspre produsul sulfonat se realizeaza prin:

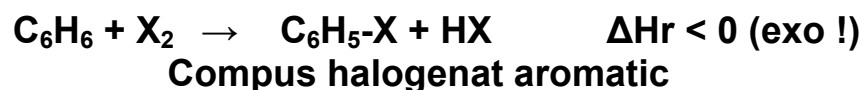
- utilizarea de **agenti de sulfonare in mare exces fata de substratul aromatic, la cald.**
- deoarece **protonul H^+** este un **electrofil concurential** pentru **electrofilul SO_3** , agentul de sulfonare trebuie sa fie **concentrat in SO_3** (la limita, doar SO_3).
- sa fie **eliminata apa din masa de reactie, la cald**, deoarece este sursa de ioni H_3O^+ (implicit H^+) cel mai tare acid prezent in sistem.

In unele cazuri, este de interes eliminarea grupei sulfonice SO_3H , la cald, in procesul invers, numit **protodesulfonare**:



I.2.3.2.4. Electrofilii cu halogen. Halogenarea.

In cazul concret al halogenarii benzenului reactia stoichiometrica este:

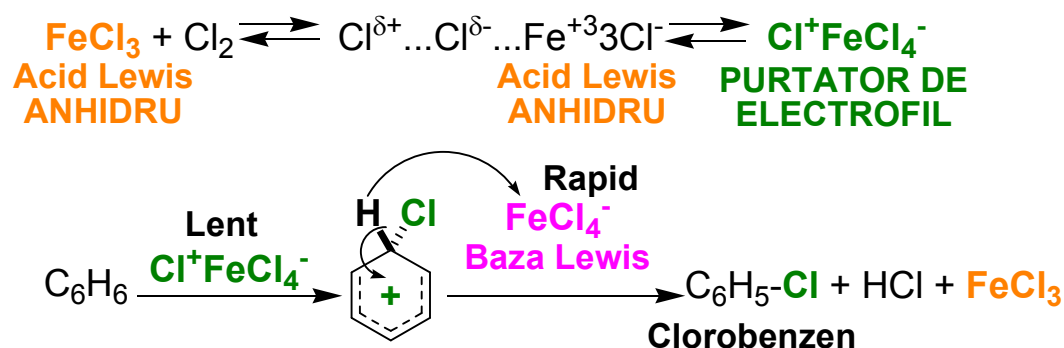


Reactia este de interes (inclusiv tehnologic) doar in cazul clorului (ieftin) si, partial, al bromului (mai scump).

In cazul fluorului procesul este prea exoterm si dificil de controlat; in cazul iodului, reactia este reversibila (iodul este cel mai scump halogen!).

Necesita catalizatori, acizi Lewis anhidri, FeX_3 (tipic) sau $AlCl_3$ (acid Lewis prea puternic, cu risc de polihalogenare).

Mecanism general:



De retinut:

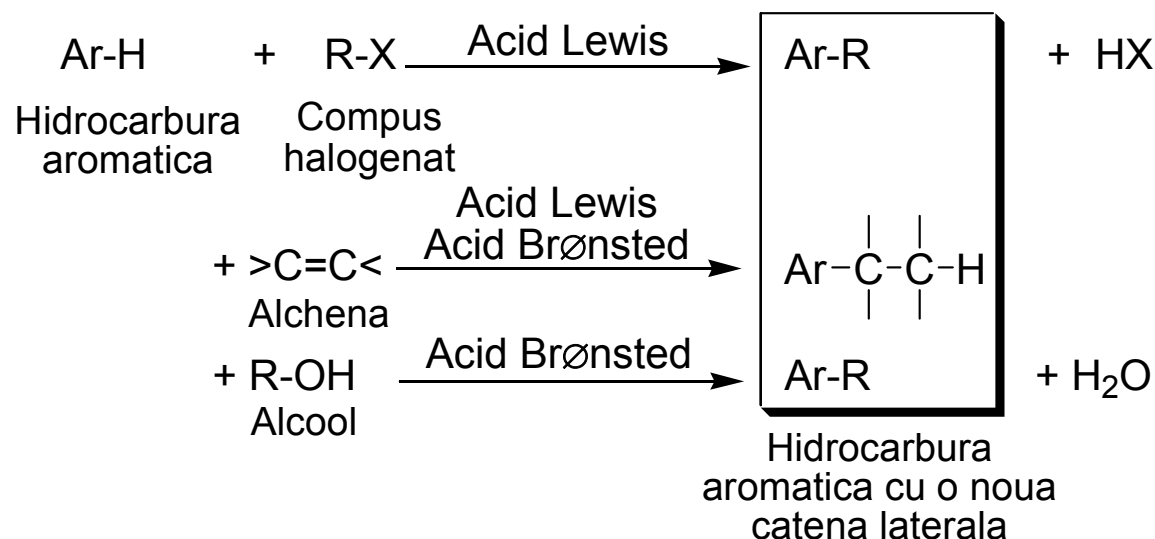
- rolul catalizatorului (Acid Lewis) de a polariza suplimentar molecula de halogen, de a crea **purtaorul de electrofil** si, in final, de a capta protonul de catre baza sa conjugata.

ii) **conditiile anhidre**, necesare pentru a **mentine integritatea catalizatorului** si a evita, in cazul prezentei apei, a HOCl, potential oxidant.

I.2.3.2.5. Electrofili cu carbon. Reactii Friedel - Crafts. Formarea de noi legaturi C-C

I.2.3.2.5.1. C-Alchilarea

Consta din **tratarea arenelor cu compusi halogenati** (sau *alte surse de electrofili cu carbon*: alchene, alcooli) in prezenta catalizatorilor **Acizi Lewis** (sau **Brønsted**) cu formarea de **hidrocarburi aromatice cu catene laterale hidrocarbonate**:

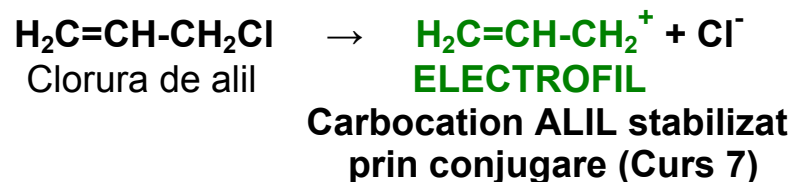


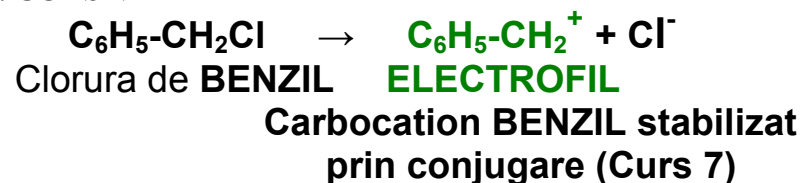
Asupra **fezabilitatii chimice** si **economice** a acestor reactii opereaza **urmatoarele restrictii**:

i) **restrictii economice**: utilizarea, cu precadere, a **compusilor clorurati** (cei mai ieftini) si a **AlCl₃ anhidre** (Acid Lewis) sau **A H₂SO₄** (Acid Brønsted ieftin)

ii) **compusii clorurati sa aiba, obligatoriu (alte detalii CURS 9, II.1.2.):**

- **reactivitate „MARITA”** prin aceea ca sunt **sursa de carbocationi stabilizati prin conjugare**, de exemplu:

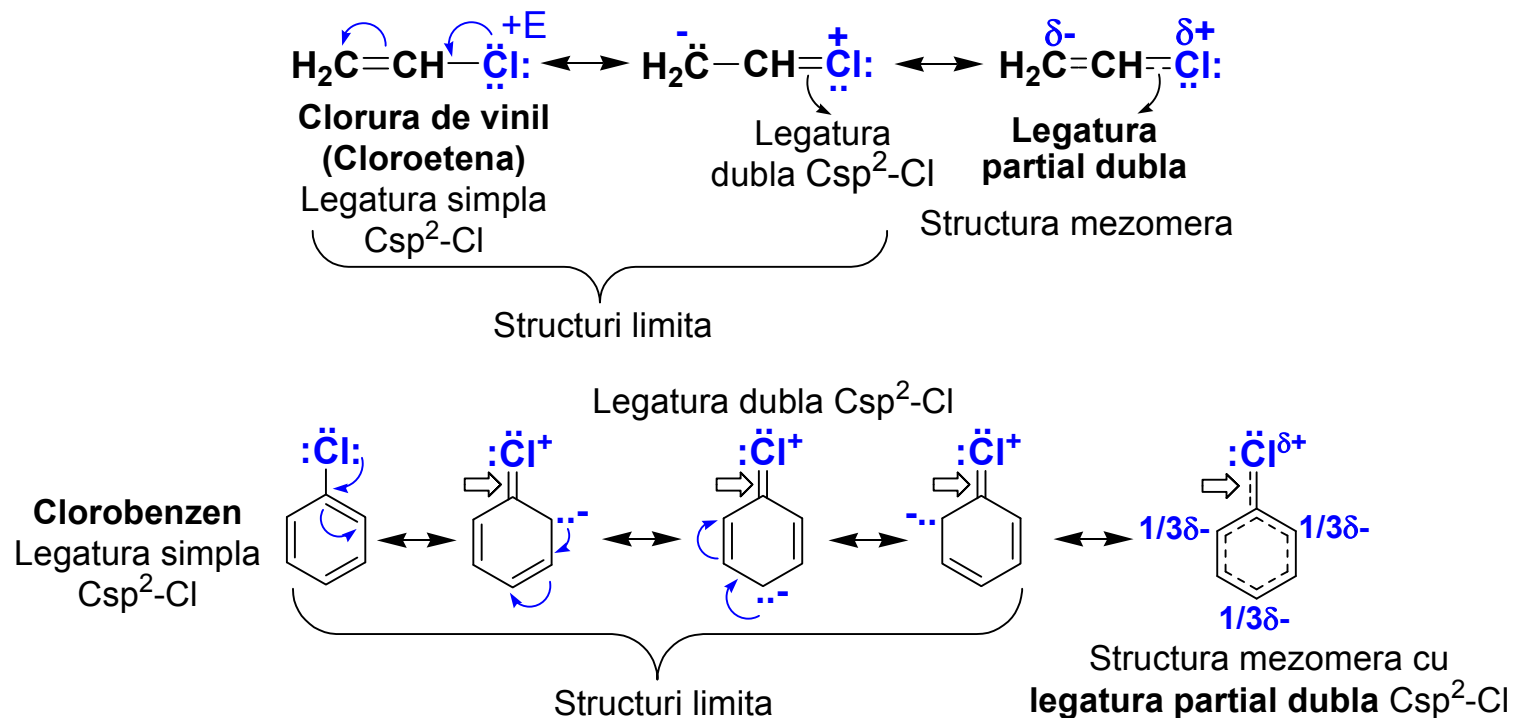




- reactivitate „NORMALA” prin aceea ca sunt sursa de carbocationi stabilizati prin **efecte inductive +I**, de exemplu:



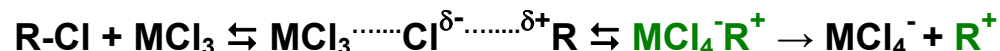
ii) **NU POT FI UTILIZATI COMPUSII CLORURATI CU „REACTIVITATE SCAZUTA”** adica aceia care contin atomul de clor direct legat de un atom de carbon hibrid sp^2 apartinand unui sistem nesaturat sau aromatic, de exemplu:



Datorita conjugarii $p \rightarrow \pi$ din acest gen de compusi (Curs 2), legatura $C_{sp^2}-Cl$ are caracter partial legatura dubla: ea este prea puternica pentru a fi scindata in conditiile reactiei Friedel-Crafts.

Surse de **PURTATORI DE ELECTROFIL** SI CARBOCATIONI PROVENITI din ACESTIA (**ELECTROFILI**):

a) din compusi clorurati cu reactivitate **MARITA** sau **NORMALA**:



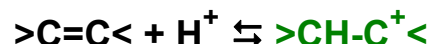
unde, de obicei, MCl_3 este $AlCl_3$ sau $FeCl_3$.

b) din alcooli secundari sau terciari:



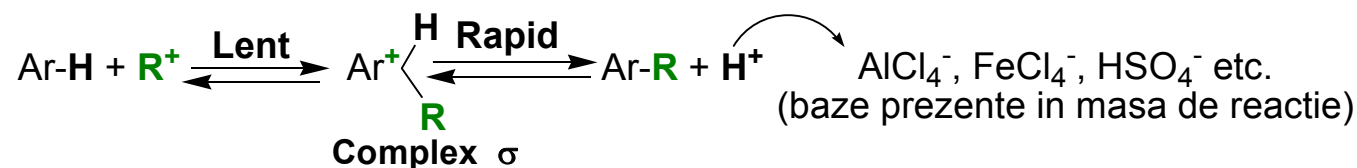
Mediul acid este asigurat, de obicei, de catre H_2SO_4 (vezi Curs 7, I.1.3.3.1.2.)

b) din alchene sarace in hidrogen la dubla legatura $>C=C<$ (vezi CURS 7, I.1.3.5.1.2.2.)



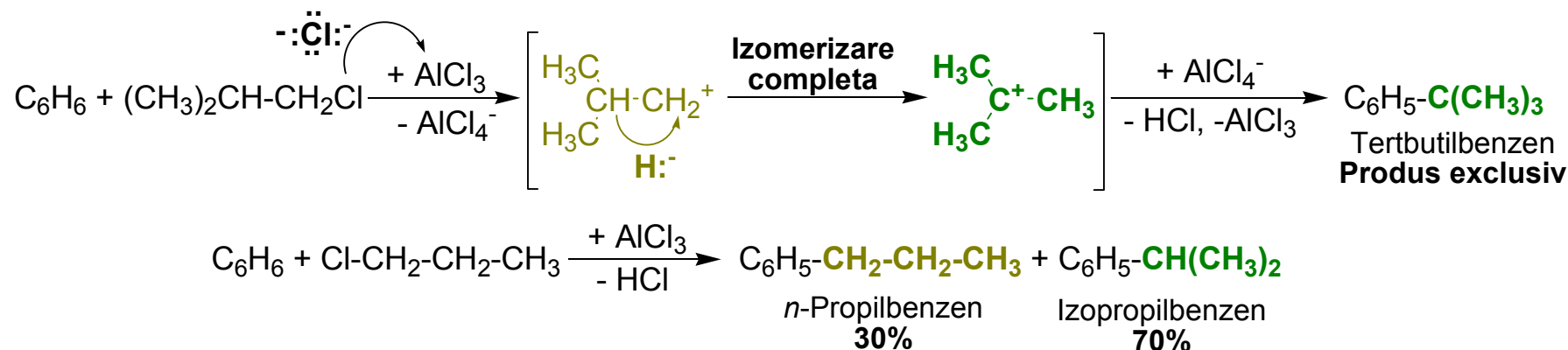
Mediul acid este asigurat, de obicei, de catre H_2SO_4 (vezi Curs 7)

Mecanism general:



Particularitati:

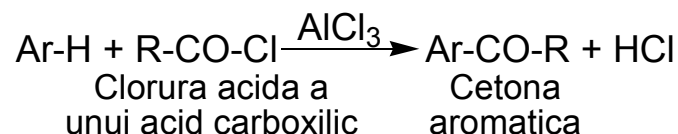
- i) este un **proces S.E. reversibil** deoarece noile legaturi $\sigma_{C_{sp^2}-C_{sp^3}}$ formate sunt, de obicei, **mai slabe** decat cea scindata $\sigma_{C_{sp^2}-H}$.
- ii) **produsul de reactie rezultat, $Ar-R$ este mai reactiv in procesele S.E. decat $Ar-H$** deoarece **poseda un substituent activant R** in directia unei reactii S.E. ulterioare **Se formeaza amestecuri de produse (mono-, di-, trisubstitutie, etc., vezi mai departe CURS 8, I.2.3.2.6.)**
- iii) in unele cazuri, are loc **izomerizarea carbocationilor inainte de producerea atacului electrofil (Curs 6)**, obtinandu-se fie **amestecuri de produse**, fie **altii** in locul celor asteptati, de exemplu:



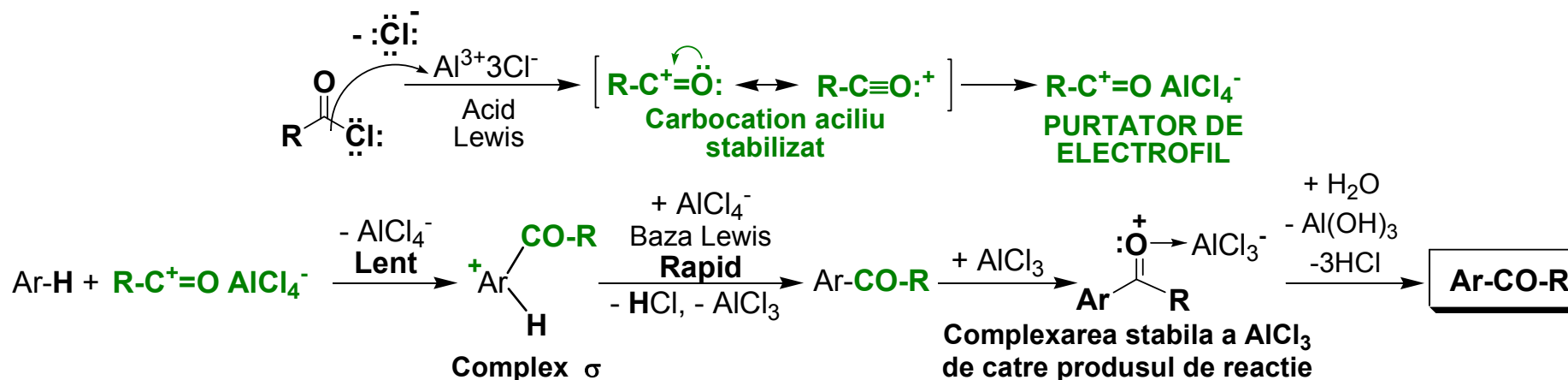
I.2.3.2.5.2. C-Acilarea Friedel-Crafts

Reactie si procedeu inrudite cu reactia de C-alkilare Friedel-Crafts prin aceea ca: are loc in mediu anhidru, in prezenta catalitica a AlCl_3 , se realizeaza o noua legatura C-C iar **reactantul electrophil, CATIONUL ACILIU**, se formeaza similar ca in reactia Friedel-Crafts.

Este o metoda de preparare a cetonelor aromatice dupa reactia generala:



Mecanism general:



Nota 1: Cetonele rezultate au proprietatea de a **complexa stabil** AlCl_3 (catalizatorul reactiei) care **se sustrage astfel de la rolul sau catalitic**; de aceea AlCl_3 **se ia totdeauna in exces** (cel putin 2 moli AlCl_3 la 1 mol de clorura acida).

Nota 2: Amestecul de reactie, anhidru, este, in final, hidrolizat cu apa pentru a distruge complexul de la **Nota 1**.

Nota 3: in locul clorurilor acide pot fi utilizati si alti derivati functionali reactivi ai acizilor carboxilici, de exemplu anhidride ale acestora.

I.2.3.2.6. Efecte de orientare in reactiile de Substitutie Electrofila (S.E.) in seria benzenica

In cazul arenelor monosubstituite cu un substituent oarecare, reactivitatea acestora in directia unei substitutii electrophile ulterioare este determinata de catre substituentul deja prezent („presubstituent”) din punct de vedere cinetic, termodinamic si al regioselectivitatii celei de-a doua substitutii.

Capacitatea unui presubstituent de a decide regioselectivitatea (orientarea) unei substitutii electrophile ulterioare pe substratul aromatic monosubstituit se numeste EFECT DE ORIENTARE.

Se definesc astfel:

I. Grupe (presubstituenti) orto / para directoare

II. Grupe (presubstituenti) meta directoare

I. Grupe (presubstituenti) orto / para directoare

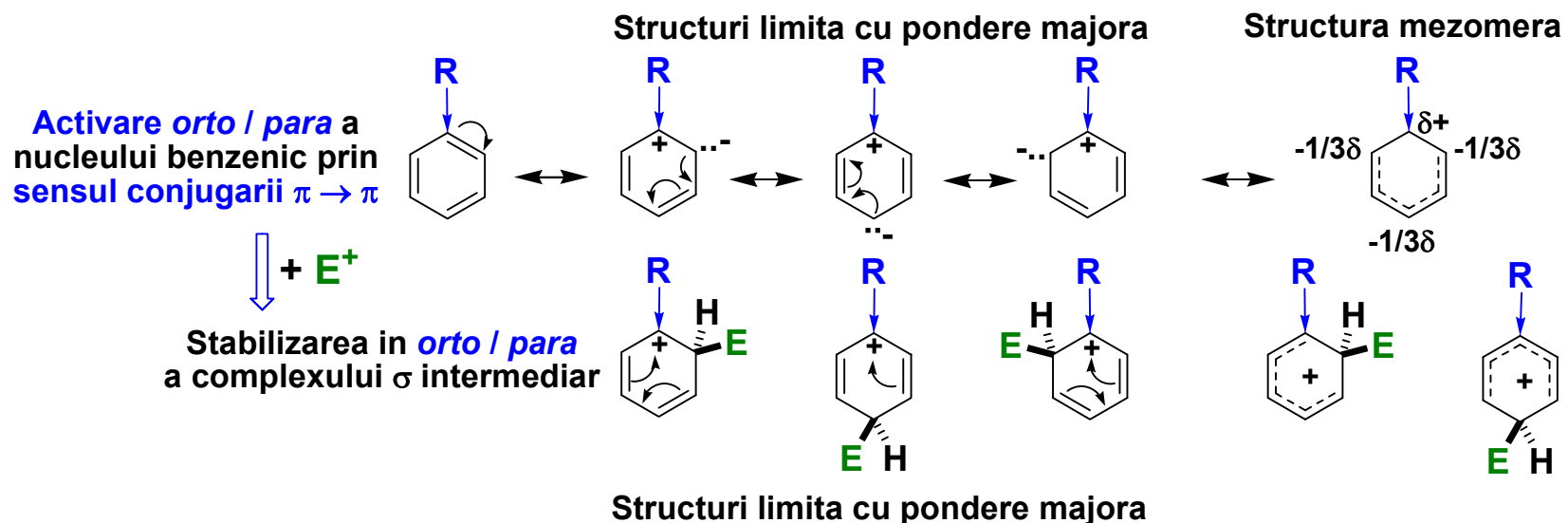
Sunt atomi, grupe de atomi care manifesta **efecte electronorespingatoare +I** sau **+E** (si **-I**, Curs 2) dar **efectul +E** este **d o m i n a n t**.

$-\text{NR}_2 > -\text{NHR} > -\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCH}_3 > -\text{NH-CO-CH}_3 > \text{CH}_3 \text{ (alchil R)}$
PUTERNIC ACTIVANTE (+E) Moderat activante (+E) Slab activante (+I)

Urmare a acestei cauze:

- i) activeaza nucleul benzenic pe care sunt grefate in prin conjugare cu pozitiile *orto* si *para* si, prin aceasta, in aceste zone ale nucleului benzenic densitatea electronica este marita in comparatie cu benzenul ca atare.
- ii) datorita acestei activari, reactiile de substitutie electrophila sunt *favorizate cinetic* in pozitiile *orto / para* si au loc, cu larga preponderenta, in aceste pozitii; complexii σ aferenti sunt stabilizati prin manifestarea acelorasi **efecte +I, +E (favorizare termodinamica)**.
- iii) in comparatie cu benzenul ca atare, o activare similara se observa si in pozitia *meta*, dar mult mai moderata.

EXAMPLE:

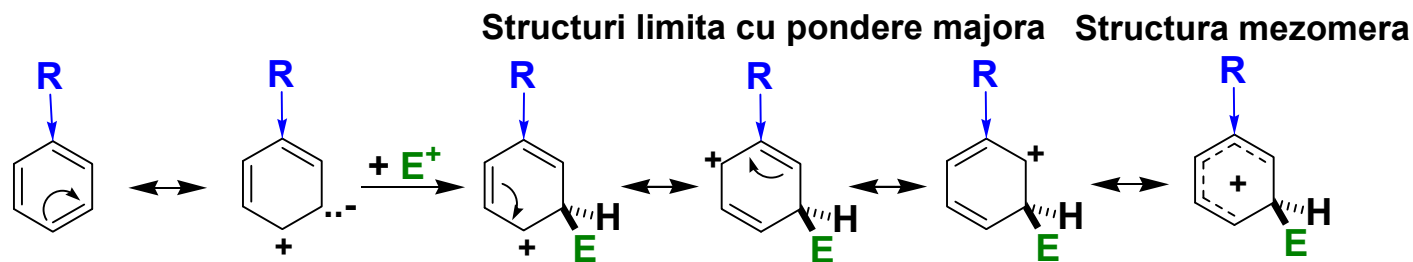
A) Activarea si orientarea substitutiei electrodfile de catre o **grupa orto / para directoare cu efect +I**

Nota 1: in acest caz, orientarea in **orto** este favorizata fata de **para** din motive statistice (teoretic, $o : p = 2 : 1$).

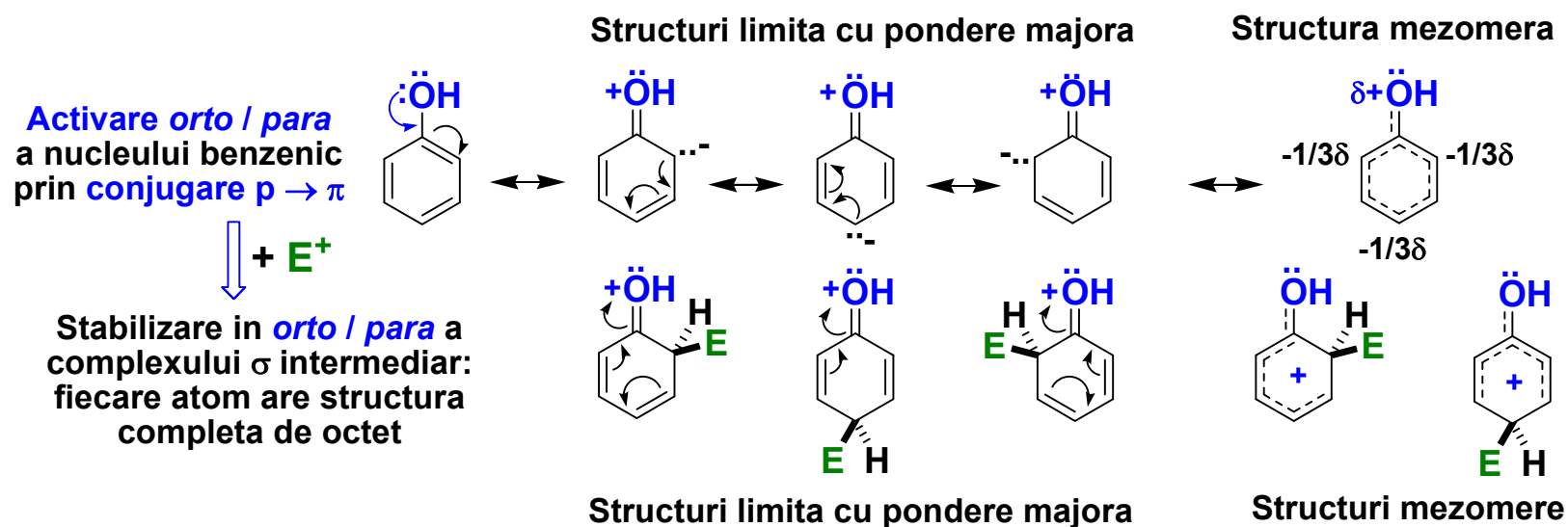
Nota 2: orientarea in **orto** este favorizata si datorita faptului ca **efectul +I** se manifesta mai puternic in **pozitiile mai apropiate** de grupa care creaza efectul (**Curs 2**).

Nota 3: orientarea in pozitia **para** este **dominanta** cand **substituentul R** este voluminos (impedimentare sterica in **orto**).

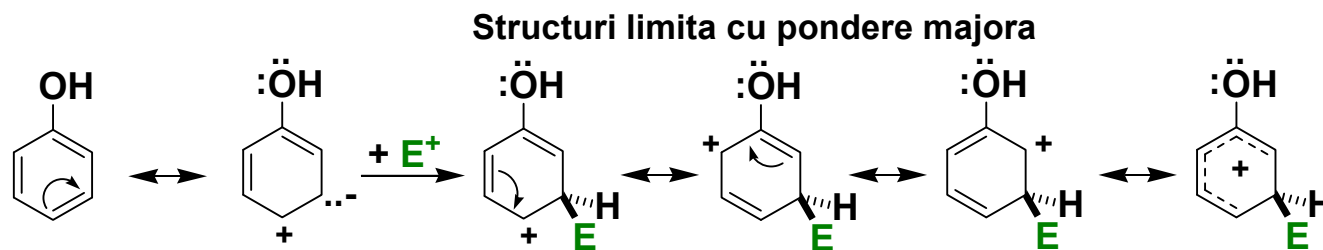
In cazul **atacului electrofil in pozitia meta**, in nici una dintre **structurile limita** care descriu complexul σ aferent nu poate fi pus in evidenta **efectul compensator +I_R** asupra nici unui atom de carbon purtator al sarcinii pozitive.



B) Activarea si orientarea substitutiei electrodfile de catre o grupa *orto* / *para* directoare cu efect +E

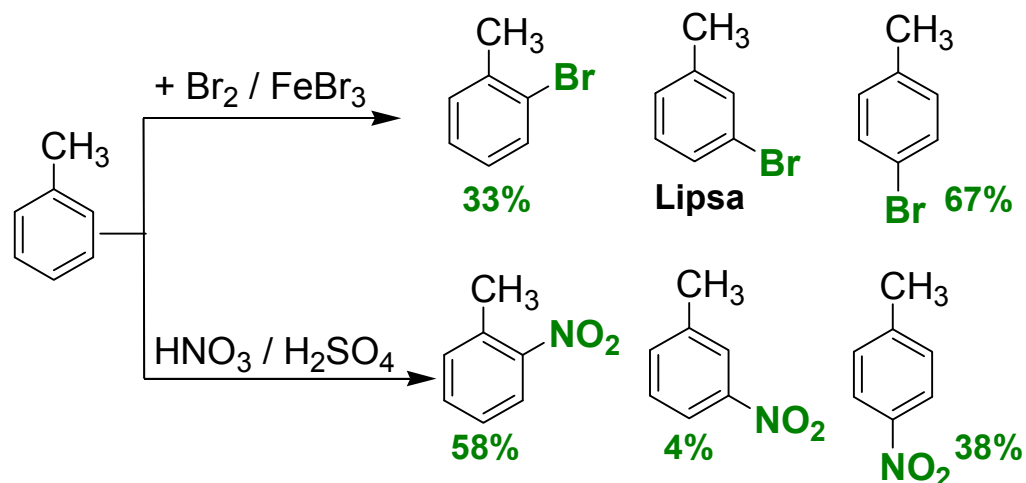


In cazul atacului electrofil in *meta*, efectul +E al grupei OH nu se poate manifesta in aceasta pozitie: exista, in fiecare structura limita aferenta complexului σ un atom de carbon pozitiv, cu deficit de electroni.



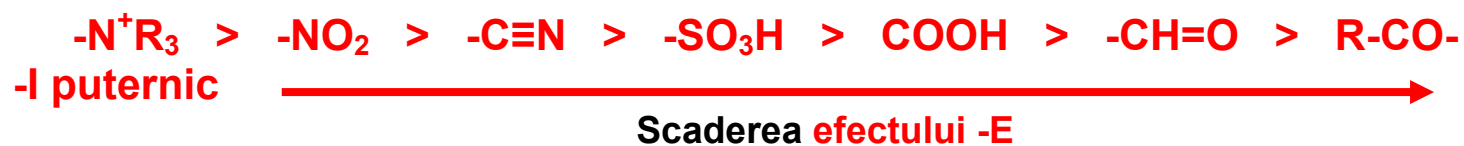
Nota 1: ca regula generala, efectul +E se manifesta, de-obicei, mai puternic in pozitia *para* decat in *orto*, procentul de regioizomer *para* fiind mai mare decat cel *orto* in marea majoritate a cazurilor.

Nota 2: in pofida aceluiasi tip de orientare (aici *orto* / *para*), raportul intre regioizimeri depinde puternic de natura agentului electrofil si de conditiile de reactie, de exemplu:



II. Grupe (presubstituenti) *meta* directoare

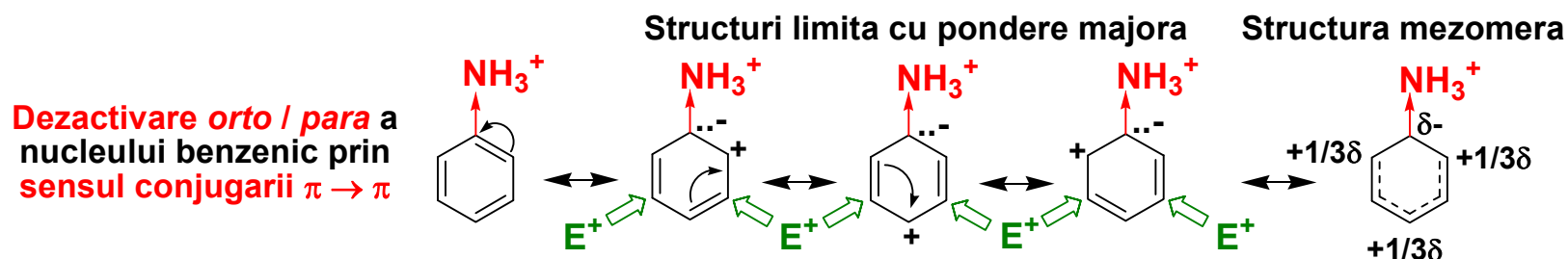
Sunt atomi, grupe de atomi care manifesta **efecte electronoatragatoare -I** sau **-E** (Curs 2) dar **efectul -E** este larg dominant.



Urmare a acestei cauze:

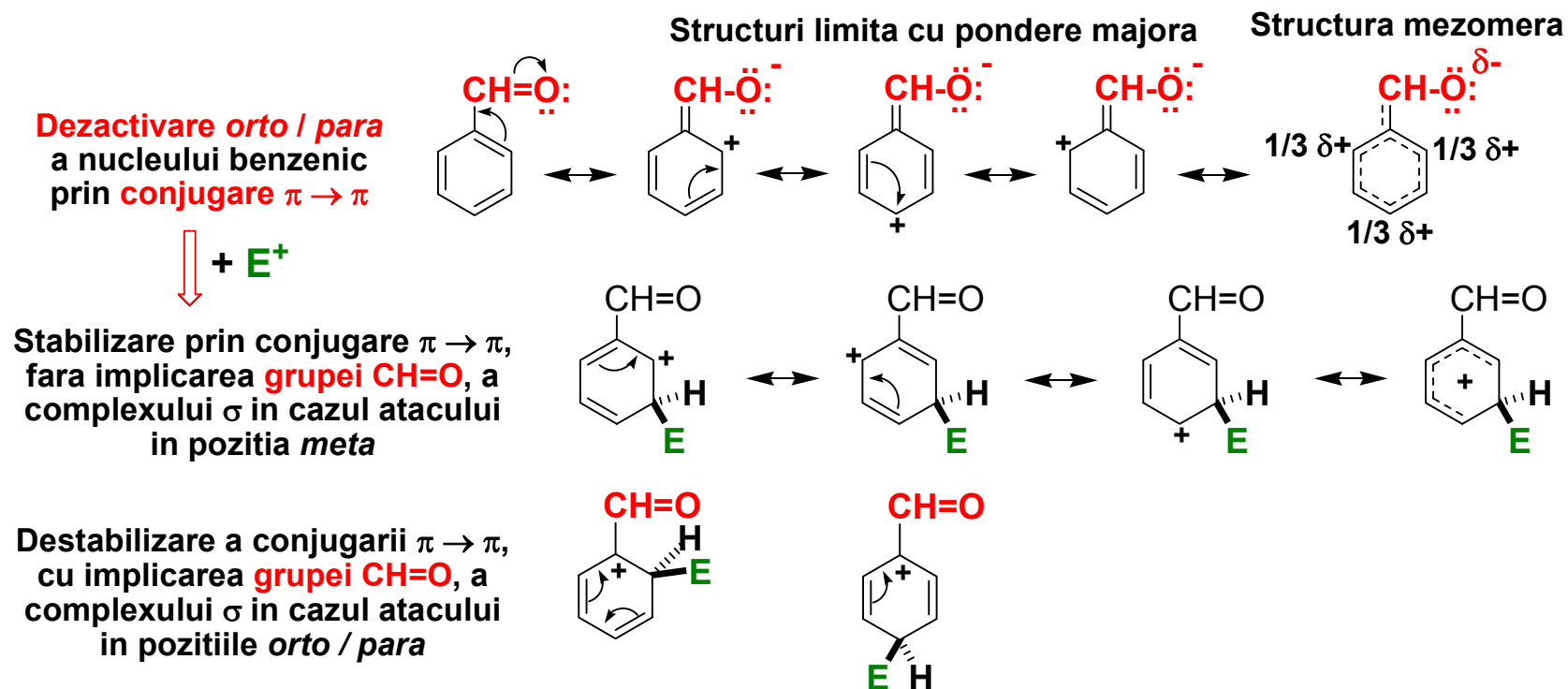
- dezactiveaza nucleul benzenic pe care sunt grefate prin conjugare cu pozitiile *orto* si *para* si, prin acesta, in aceste zone ale nucleului benzenic densitatea electronica este scazuta in comparatie cu benzenul ca atare.
- urmare a acestei dezactivari, reactiile de substitutie electrophila sunt *defavorizate cinetic si termodinamic* in pozitiile *orto / para* si au loc, cu larga preponderenta in pozitia *meta*, *mai putin afectata*.
- in comparatie cu benzenul ca atare, o dezactivare se observa si in pozitia *meta*, dar mai moderata.

OBSERVATIE: **Grupele *meta* directoare** influenteaza, de-asemena, pozitiile *orto / para* dar *in sens invers* decat cel al **Grupelor *orto / para* directoare**.

A) Dezactivarea si orientarea substitutiei electrophile de catre o grupa meta directoare cu efect unic -I


Nota 1: grupele cationice, cu sarcina bine localizata la un atom hibrid sp^3 , de tip amoniu $-NH_3^+$, etc. au un puternic efect **-I** datorat sarcinii pozitive; aceste grupe *nu intra in conjugare cu electronii π ai nucleului aromatic* dar *determina sensul conjugarii $\pi \rightarrow \pi$ din acesta.*

Nota 2: prin insasi natura lor cationica, o grupa amoniu manifesta repulsie electrostatica fata de orice **electrofil E^+** .

B) Dezactivarea si orientarea substitutiei electrophile de catre o grupa meta directoare cu efect $-E > -I$


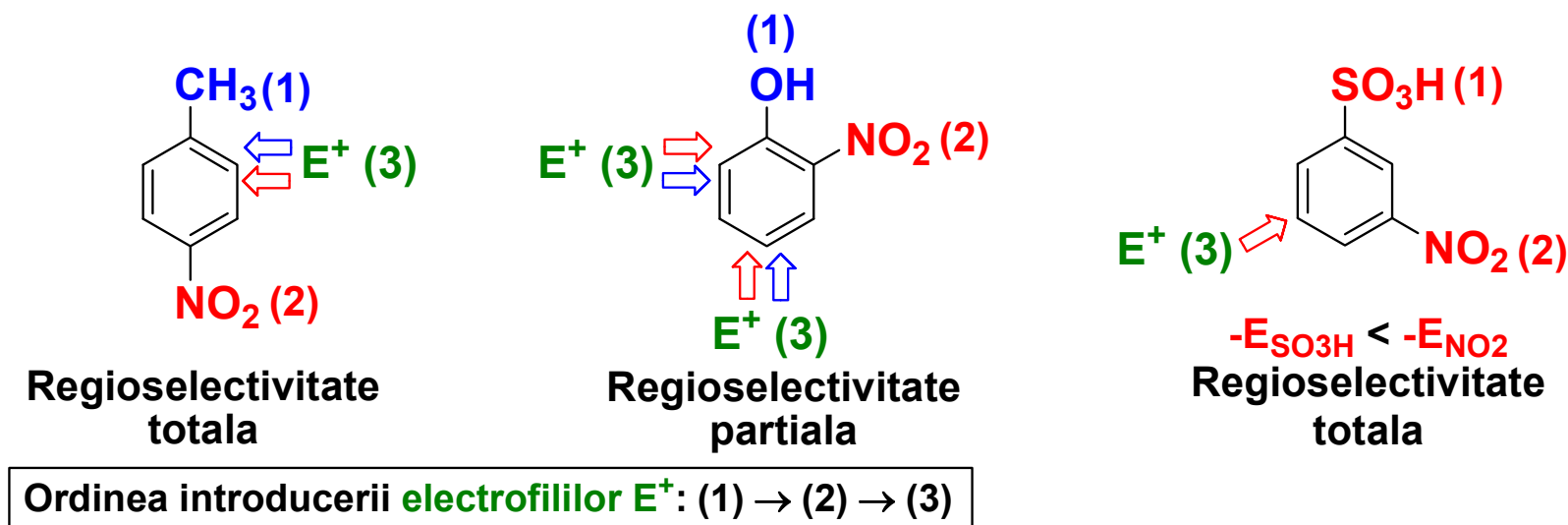
DE RETINUT:

In cazul prezentei unei **grupe meta directoare** (presubstituent dezactivant), **a doua substitutie electrofila** are loc in **conditii mai energice in comparatie cu benzenul** (temperatura, concentratie electrofil, etc.) **fara a afecta**, in ansamblu, **randamentul reactiei**, in comparatie cu o substitutie electrofila in *orto* / *para* orientata de catre o **grupa orto / para directoare**.

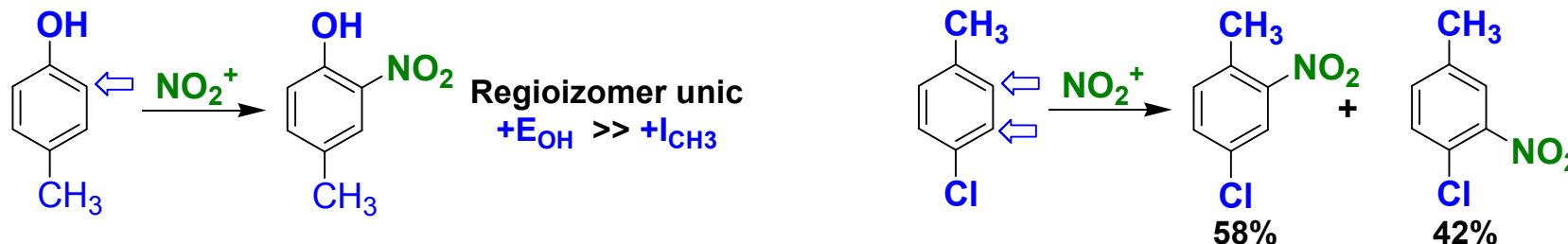
APLICATII IN SINTEZA BENZENILOR SUBSTITUITI A INFLUENTEI GRUPELOR DIRECTOARE

1. In conditiile activarii nucleului benzenic de catre o **grupa orto / para directoare**, sunt de asteptat **conditii de reactie mai blande** in comparetie cu benzenul si, de aceea, in **sinteza benzenilor substituiti**, **primul substituent introdus este cel activant**.

2. In cazul prezentei pe nucleul aromatic a **doua grupe directoare** cu efect de orientare opus sau identic, **regioselectivitatea in cazul unei a treia substitutii** poate deveni **totala** in anumite cazuri, **in functie de pozitia reciproca a grupelor directoare preexistente**: „orientare concordanta” de exemplu:



3. In cazul prezentei a **doua grupe directoare** cu **acelasi efect de orientare**, pot aparea „**orientari discordante**”, in care proportia regioizomerilor este **dificil de anticipat**. Regula generala este aceea ca o **grupa orto / para directoare** cu **efect +E** mai important prevaleaza in orientarea celei de-a treia substitutii, de exemplu:



4. Reactivitatea particulara a nucleului benzenic **monosubstituit cu un atom de halogen** C₆H₅-X tine cont de **sensul opus si important al efectelor electronice** ale acestuia: **-I_x** si **+E_x**



In **sensul scaderii electronegativitatii**
In **sensul scaderii efectului -I_x**
In **sensul scaderii efectului +E_x**

In consecinta, **substitutiile electrophile asupra monohalogenobenzenilor** au loc in **conditii mai energice** decat in cazul benzenului, daorita **efectului lor -I_x** (cel mai dificil in cazul C₆H₅F) dar cu **efect de orientare orto / para** cu atat mai important cu cat **efectul +E_x** este mai puternic, asadar tot in cazul C₆H₅F.

5. **Efecte sterice** in substitutia electrophila in seria benzenica: **grupele voluminoasa maresc proportia de izomer para**; este defavorizata steric substitutia electrophila intre doi substituenti plasati reciproc in pozitie **meta**.

