

Teorie - Proprietățile chimice ale arenelor - partea I

Există două mari categorii de reacții chimice la care iau parte arenele: **reacțiile caracteristice nucleului aromatic** (reacții de substituție, adiție, și oxidare), și **reacțiile caracteristice catenei laterale** (reacții de substituție și de oxidare).

Reacțiile la nucleul benzenic sunt reacțiile specifice hidrocarburilor aromatice.

Reacțiile de substituție la nucleul benzenic sunt reacții prin care un atom de hidrogen din nucleul benzenic este înlocuit cu un atom al unui alt element, sau cu o grupare de atomi, iar nucleul benzenic nu suferă nicio modificare. Aceste reacții decurg în condiții diferite și prin mecanisme de reacție diferite față de reacțiile de substituție ale hidrocarburilor saturate.

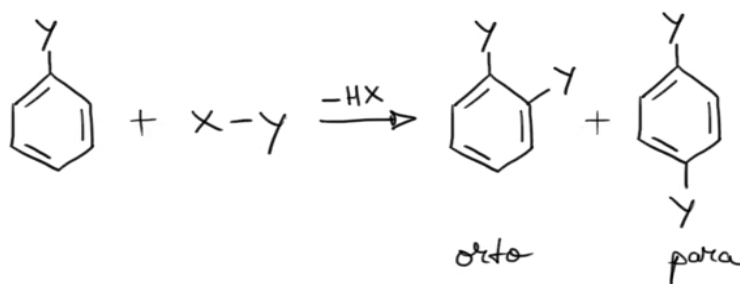
În molecula benzenului, cei 6 atomi de hidrogen sunt echivalenți, și oricare dintre ei poate fi înlocuit. Astfel, rezultatul reacției de substituție este un singur compus monosubstituit. Însă, dacă e vorba de o reacție de substituție la un compus monosubstituit, atunci substituția va fi *orientată și dependentă de structura primului substituent*.

Orientarea reacției de substituție

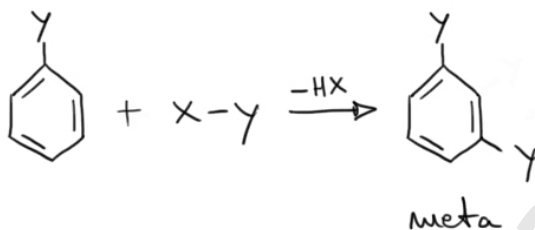
Există două clase de substituenți: substituenți de ordinul I, și substituenți de ordinul II.

Substituenții de ordinul I (cu excepția halogenilor): activează nucleul aromatic	
$-F; -Cl; -Br; -I$ $-OH; -O-R; -O^-Na^+$ $-NH_2; -NH-R; -\underset{\substack{ \\ R}}{N}-R$	$-R$ (radical alchil): $-CH_3; -CH_2-CH_3$ $-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3, etc.$
Substituenții de ordinul II: dezactivează nucleul aromatic	
$-CH=O; -\underset{\substack{ \\ O}}{C}=O; -\overset{\substack{O \\ }}{C}-OH; -\overset{\substack{O \\ }}{C}-O-R$ $-\overset{\substack{O \\ }}{N}=O; -\overset{\substack{O \\ }}{N}-\overset{\substack{O \\ }}{O}; -\overset{\substack{O \\ }}{C}-NH_2; -\overset{\substack{O \\ }}{C}-Cl$	$-C \equiv N$ $-SO_3H$ $-CHCl_2; -CCl_3$

Dacă substituentul deja existent în molecula compusului participant la reacție este un substituent de ordinul I, atunci următorul substituent va fi orientat în pozițiile *orto* și *para* față de primul substituent.



Dacă substituentul deja existent este un substituent de ordinul II, atunci următorul substituent va fi orientat în poziția *meta*.



Nucleul benzenic poate fi substituit cu unu, doi sau chiar mai mulți substituenți. Pe nucleul benzenic putem introduce maxim 6 atomi de halogen și până la 3 grupări alchil, nitro sau acid sulfonic.

Reacția de halogenare a benzenului are loc prin tratarea benzenului cu Cl_2 sau cu Br_2 , în prezență de clorură de fier (III) sau clorură de aluminiu drept catalizator. Pot fi folosiți și alți catalizatori precum bromura de fier (III) sau bromura de aluminiu. Se obține benzenul monohalogenat. În exces de halogen, la temperaturi ridicate, se pot obține derivați dihalogenați, trihalogenați, și până la derivați hexahalogenați.

Naftalina poate avea 2 derivați monosubstituiți diferiți, α și β , în funcție de poziția atomului de carbon la care se face substituția. Poziția α este mai reactivă decât poziția β .

Reacția de nitrare este o reacție de substituție la nucleul benzenic prin care un atom de hidrogen este substituit cu o grupă nitro ($-\text{NO}_2$). Se obțin nitroderivați ai arenelor, care au următoarea formulă generală: $\text{Ar} - \text{NO}_2$.

Reacția de sulfonare este o reacție de substituție la nucleul benzenic prin care un atom de hidrogen este substituit cu o grupă sulfonică ($-\text{SO}_3\text{H}$). Se obțin acizi arilsulfonici, care au următoarea formulă generală: $\text{Ar} - \text{SO}_3\text{H}$. Spre deosebire de reacțiile de nitrare și halogenare, reacția de sulfonare este o reacție reversibilă.

Reacția de alchilare este reacția prin care un atom de hidrogen dintr-un nucleu aromatic este înlocuit cu un radical alchil. Charles Friedel și James Crafts sunt chimiștii care au descoperit această reacție, de aceea reacția de alchilare în variantă clasică se numește **alchilare Friedel-Crafts**. Prin alchilarea arenelor se obțin arene cu catenă laterală. Alchilarea se poate face în mai multe feluri:

- alchilare cu derivați halogenați de tipul radical alchil - halogen, în prezență de clorură de aluminiu anhidră;
- alchilare cu alchene inferioare precum etena sau propena, în prezență de clorură de aluminiu cu urme de apă;
- alchilare cu alcooli, în prezență de acid sulfuric.

Acilarea Friedel-Crafts este reacția prin care un atom de hidrogen dintr-un nucleu aromatic este substituit cu o grupă acil. Formula generală a grupei acil este: $R - C = O$. Acilarea arenelor se poate face cu derivați funcționali ai acizilor carboxilici sau cu anhidride ale acizilor carboxilici.

www.Lectii-Virtuale.ro