

## Teorie - Reacții de halogenare

Reacțiile de halogenare pot fi reacții de substituție, sau reacții de adiție. Tipul reacției depinde de structura substratului organic și a reactantului, și de condițiile de reacție.

**Reacții de halogenare prin substituție** sunt următoarele:

- Halogenarea alcanilor,
- Halogenarea în poziție alilică,
- Halogenarea în poziție benzilică,
- Halogenarea nucleului aromatic.

**Reacții de halogenare prin adiție** sunt următoarele:

- Adiția halogenilor la alchene,
- Adiția halogenilor la alchine,
- Adiția halogenilor la alcadiene,
- Adiția halogenilor la benzen,
- Adiția hidracizilor la alchene,
- Adiția hidracizilor la alchine.

**Halogenarea alcanilor** este o reacție de substituție a atomilor de hidrogen de pe o catenă saturată cu atomi de Cl sau Br. Reacția poate avea loc în prezența luminii, sau poate avea loc la întuneric, dar la temperaturi ridicate.

În cazul alcanilor care au atomi de hidrogen echivalenți între ei (de exemplu metanul și etanul), ca produs de reacție se obține un singur compus monohalogenat.

În cazul alcanilor cu mai mulți atomi de hidrogen în moleculă (începând cu propanul), reacția de halogenare este neorientată, adică halogenul poate substitui orice atom de hidrogen de la oricare atom de carbon din catenă. Astfel, se obține un amestec de izomeri de poziție. Proportia în care se găsesc izomerii de poziție în amestecul final depinde de reactivitatea halogenului, de reactivitatea atomilor de hidrogen și de temperatura de reacție.

Reactivitatea atomilor de hidrogen în reacția de halogenare depinde de tăria legăturilor carbon - hidrogen, și crește în această ordine:

$H - C_{\text{primar}} < H - C_{\text{secundar}} < H - C_{\text{terțiar}}$ , deci hidrogenul legat de un atom de carbon terțiar este cel mai reactiv și cel mai ușor de înlocuit în reacția de halogenare.

Reactivitatea atomilor de halogen în reacția de halogenare: clorul este mai reactiv decât bromul.

Reacția de bromurare a alcanilor este mai regioselectivă decât reacția de clorurare.

Termenul de **regioselectivitate** se referă la anumite reacții chimice în care se pot forma mai mulți produși de reacție, însă numai unul se formează preferențial, în proporție mai mare decât celălalt produs posibil.

**Halogenarea în poziție alilică** este reacția de substituție prin care se înlocuiește atomul de hidrogen de la un atom de carbon vecin legăturii duble. Reacția are loc la temperaturi ridicate, între

500 și 600° C.

**Halogenarea în poziție benzilică** este reacția de substituție prin care se substituie un atom de hidrogen de la un atom de carbon legat de un nucleu benzilic. Reacția are loc în prezența luminii.

**Halogenarea nucleului aromatic** este reacția de substituție ce are loc atunci când un atom de hidrogen legat de un nucleu aromatic este înlocuit cu un atom de halogen. Reacția are loc la întuneric, în prezență de clorură de aluminiu ( $\text{AlCl}_3$ ), clorură de fier III ( $\text{FeCl}_3$ ), sau bromură de fier III ( $\text{FeBr}_3$ ).

**Halogenarea prin reacții de adiție** are loc cu scindarea legăturii  $\pi$  dintr- legătură multiplă omogenă sau eterogenă.

**Adiția halogenilor la alchene** are loc în solvenți organici nepolari, precum tetraclorura de carbon ( $\text{CCl}_4$ ) sau diclorometanul ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), și duce la obținerea alcanilor dihalogenați corespunzători. Se pot adiona clorul sau bromul.

**Adiția halogenilor la alchine** are loc în solvenți organici nepolari, și duce la obținerea de dihalogenoalchene. În prezența unei noi cantități de halogen, dihalogenoalchenele se pot transforma în alcanii tetrahalogenați corespunzători.

**Adiția halogenilor la alcadiene** are loc tot în prezență de clor sau brom în solvenți nepolari, și duce la obținerea de dihalogenoalchene. În exces de halogen se pot obține derivații tetrahalogenați corespunzători.

**Adiția halogenilor la benzen** are loc în prezența luminii și duce la obținerea compusului halogenat ciclic corespunzător, și anume hexaclorociclohexanul.

**Adiția hidracizilor la alchene** duce la obținerea compușilor monohalogenati corespunzători. Hidracizii care se pot adiona sunt acidul clorhidric ( $\text{HCl}$ ), acidul bromhidric ( $\text{HBr}$ ) și acidul iodhidric ( $\text{HI}$ ). Acești acizi se pot adiona la alchene în solvenți nepolari. Adiția acidului clorhidric necesită și prezența unor catalizatori precum clorura de mercur ( $\text{HgCl}_2$ ) sau clorura de fier II ( $\text{FeCl}_2$ ).

Reactivitatea hidracizilor crește în ordinea următoare:

$\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ , acidul iodhidric fiind cel mai reactiv în reacția de adiție.

**Adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice**, în solvenți organici nepolari, este orientată sau regioselectivă, decurgând conform regulii lui Markovnikov.

**Regula lui Markovnikov:** la adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice, atomul de halogen se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.

**Adiția acidului bromhidric la alchene nesimetrice** în prezența peroxizilor organici ( $\text{R} - \text{O} - \text{O} - \text{R}$ ), la lumină, sau în prezența peroxizilor organici, la întuneric și la cald, are loc invers regulii lui Markovnikov. Așadar, aceasta este o **adiție anti-Markovnikov**.

**Adiția hidracizilor la alchine** duce la obținerea compușilor monohalogenati nesaturați corespunzători. Reacția are loc în aceleași condiții ca și adiția hidracizilor la alchene. Prin adiția în exces a hidracidului, se obține un compus dihalogenat geminal, deoarece adiția are loc cu respectarea regulii lui Markovnikov.