

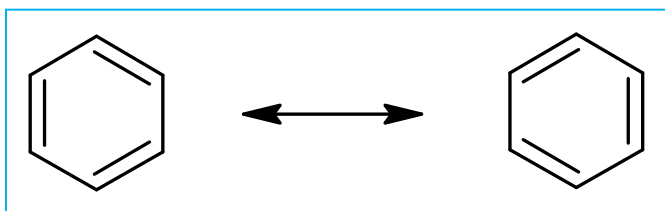
ARENE

(HIDROCARBURI AROMATICE)

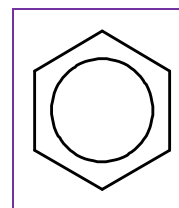
Definiție:

Hidrocarburile aromatice sau arenele sunt hidrocarburile care conțin mai multe duble legături conjugate continuu în moleculă, ceea ce le conferă așa-numitul **caracter aromatic**. Acesta implică proprietăți diferite de cele ale compușilor cu legături duble sau triple, datorită în principal reacțiilor de substituție care sunt predominante comparativ cu cele de adiție.

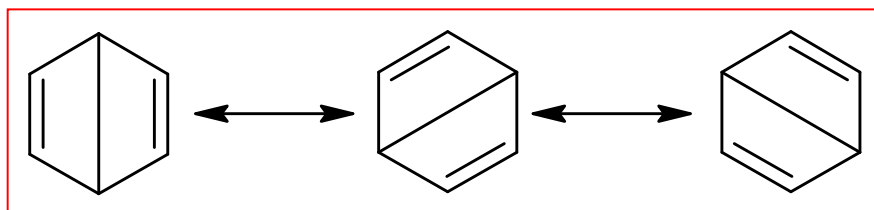
Structura de bază este benzenul:



str. Kekule



str. Clar



str. Dewar

Structură, reactivitate.

Formula structurală a benzenului a fost dată de Kekulé în 1865 pe baza proprietăților fizice, dar **mai ales chimice**.

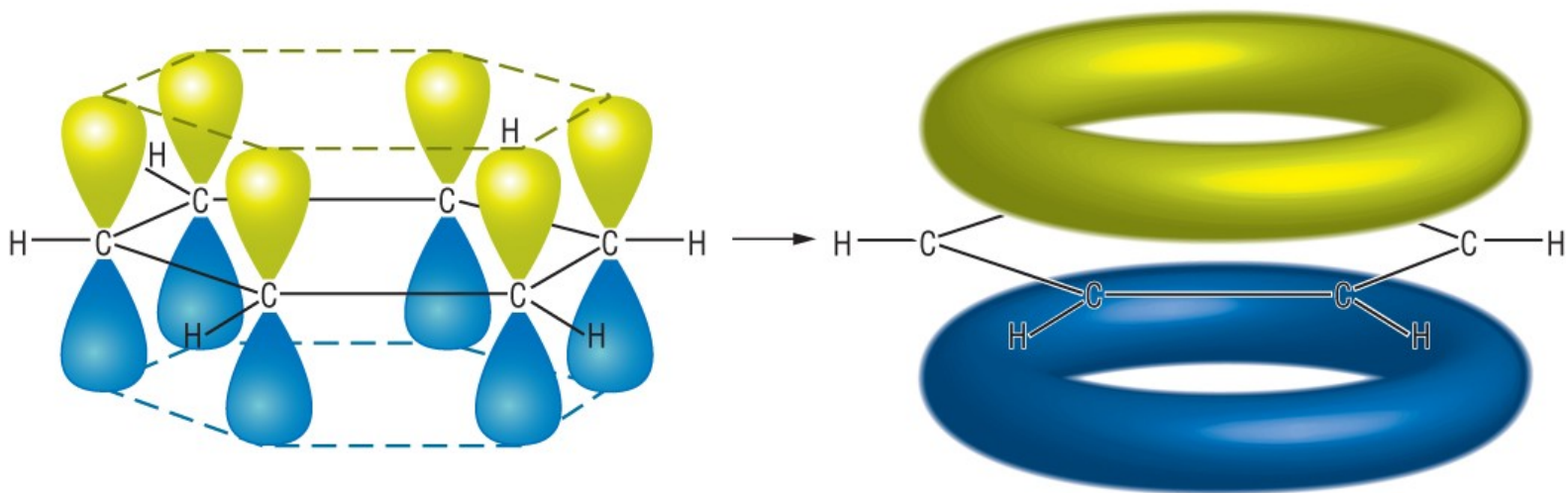
Tendința acestuia de a da reacții de substituție și nu reacții de adiție, ca alchenele, în urma cărora se modifică structura sistemului, indică o **stabilitate deosebit de mare a sistemelor aromatice**.

Astfel, ansamblul de proprietăți fizice și chimice ale benzenului și combinațiilor chimice similare acestuia a fost denumit **caracter aromatic**.

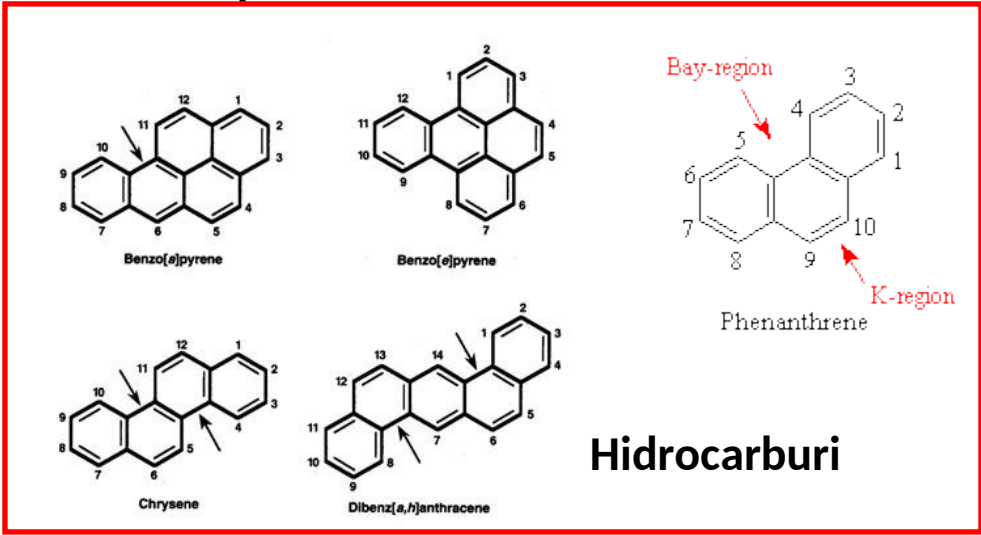
Aromaticitatea unui sistem cu duble legături este dată de regula lui Hückel care postulează că: ***O moleculă prezintă caracter aromatic dacă este plană, are $(4n+2)$ electroni π și prezintă conjugare continuă.*** În plus reacțiile specifice sunt de substituție și nu de adiție.

În funcție de variația datelor de mai sus, caracterul compușilor ciclici nesaturați se clasifică în compuși **aromatici, antiaromatici și nearomatici**.

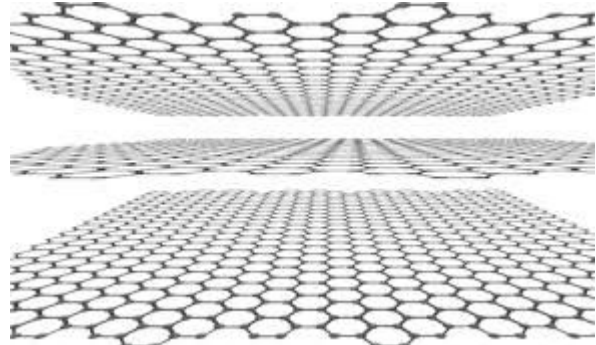
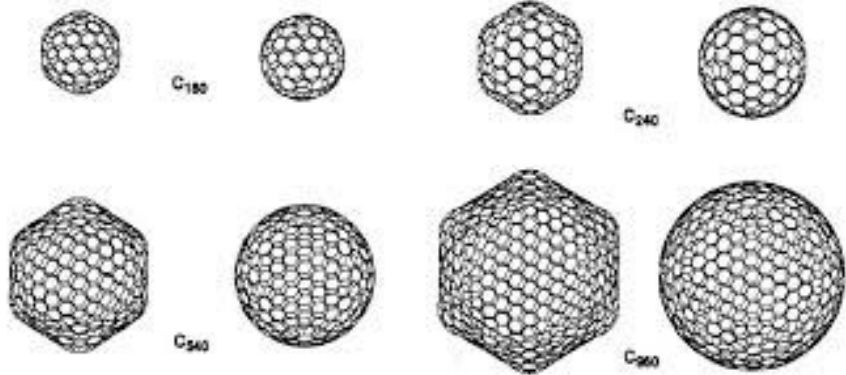
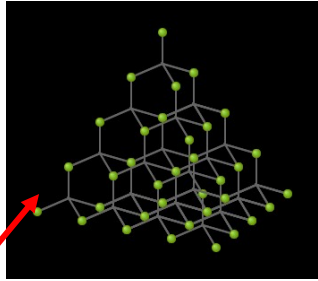
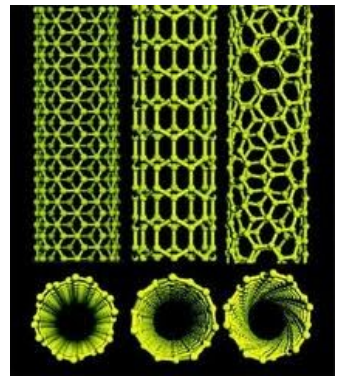
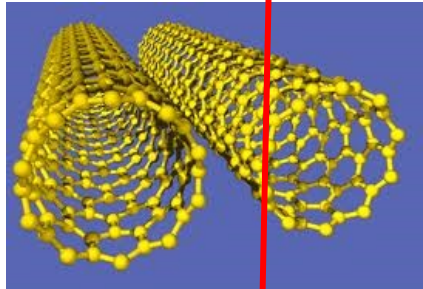
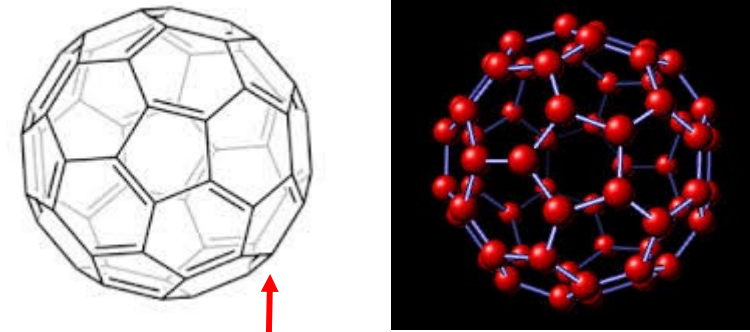
Delocalizarea electronilor p ai benzenului cu formarea sistemului de electroni π



Alti compusi aromatici

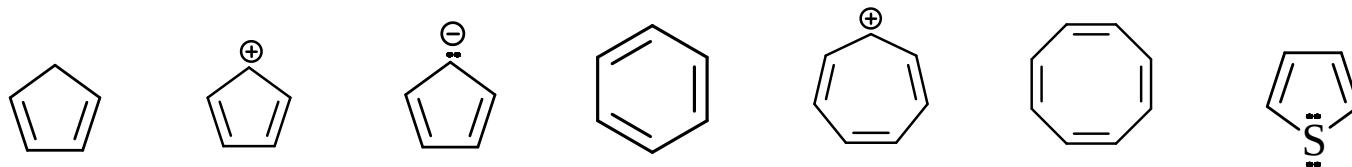


Hidrocarburi



Forme alotrope ale carbonului
 - diamantul
 - grafitul (straturi)
 - fulerena (fulerenele)
 - grafena (o „foaie” de grafit) + derivate

Compusul prezintă			Caracterul compusului	Observații
(4n+2) electroni π	conjugare continuă	Geometrie plană		
DA	DA	DA	Aromatic	In cazul acestor compuși conjugarea extinsă și continuă duce la stabilizarea ciclului.
NU	DA	DA	Antiaromatic	Compușii prezintă un caracter opus aromatic, conjugarea extinsă și continuă ducând la destabilizarea ciclului. (4n electroni)
DA	NU	NU	Nearomatic	Compusul prezintă un caracter nesaturat obișnuit, identic cu cel al alchenelor.



Compus
 $(4n+2) e^- \pi$
 conjugare
 molec. plană
 Caracter

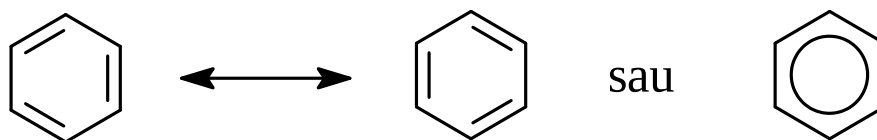
4	4	6	6	6	8	6**
NU	DA	DA	DA	DA	DA*	DA
DA	DA	DA	DA	DA	NU	DA
ne-ar.	anti-ar.	aromatic	aromatic	aromatic	ne-ar	aromatic

•- datorită faptului că molecula ciclooctatetraenei nu adoptă o conformație plană, conjugarea celor patru duble legături nu este continuă;

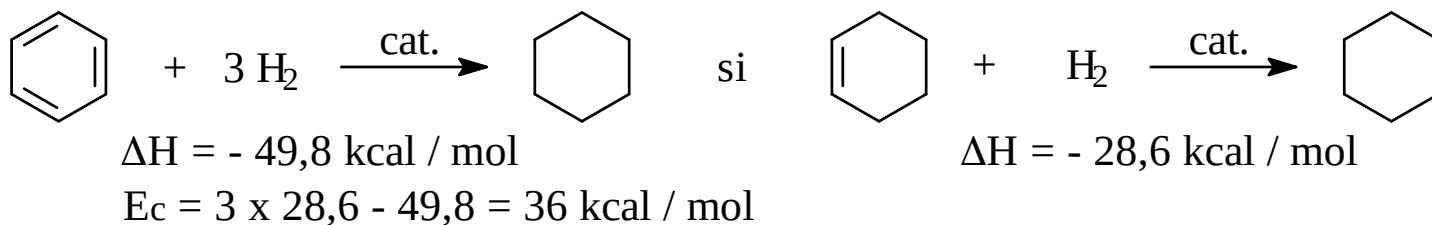
** - doar o pereche de electroni ai atomului de sulf intră în conjugare cu cele două perechi de electroni π ale tiofenului.

Regula lui Hückel nu poate fi aplicată hidrocarburilor aromatice cu nuclee benzenice pericondensate la care unul dintre atomii de carbon sunt comuni la trei cicluri (de exemplu pirenul și coronenul).

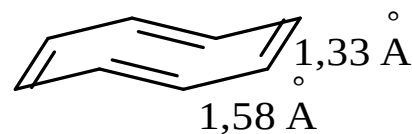
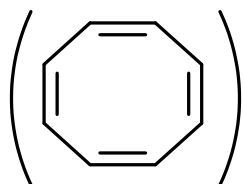
Cei șase atomi de carbon ai benzenului sunt hibridizați sp^2 iar repartitia electronilor p este uniformă. Molecula benzenului prezintă o simetrie înaltă. Din măsurătorile distanțelor interatomice prin spectroscopie de raze X s-a constatat că în nucleul benzenic toate cele șase legături carbon-carbon (1,39 Å) și carbon-hidrogen (1,08 Å) sunt echivalente, iar unghiurile dintre ele sunt de 120° .



Prin conjugarea aromatică a celor trei duble legături se câștigă un surplus de energie denumită energie de conjugare sau energie de rezonanță (notată cu E_c). Aceasta se poate calcula prin metoda orbitalilor moleculari Hückel sau poate fi determinată experimental efectuând diferența dintre energia degajată la hidrogenarea a trei duble legături izolate și cea a nucleului benzenic.



În cazul compușilor nearomatici distanțele interatomice carbon-carbon nu sunt egale. Anulena [8] sau ciclooctatetraena este o moleculă neplană care prezintă un caracter nearomatic și distanțe interatomice de 1,33 Å pentru dubla legătură, respectiv 1,58 Å pentru simpla legătură carbon-carbon (sistem tipic cicloalchenic).



ciclooctatetraena \equiv anulena [8]

nu adoptă o conformație plană ci o conformație neplană datorită tensiunilor unghiulare în ciclu

Spre deosebire de alchene și alchine, hidrocarburile aromatice dau cu ușurință reacții de **substituții electrophile**, **mai rar substituții nucleophile** (doar în cazul hidrocarburilor aromatice substituie cu substituenți puternic atrăgători de electroni și în prezența reactanților nucleofili foarte puternici) și **substituții radicalice în poziție benzilică** (similare cu SR în poziție alilică de la alchene). **Hidrocarburile aromatice prezintă o reactivitate scăzută în toate reacțiile care tind să suprimă caracterul aromatic, astfel încât reacțiile de adău electrophile, concertate și radicalice decurg în condiții mai energice la arene.**

Clasificare, nomenclatură

Arenele se clasifică după numărul nucleelor benzenice din moleculă în:

hidrocarburi aromatice monociclice;

hidrocarburi aromatice policiclice

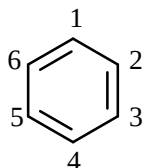
cu nuclee benzenice izolate

cu nuclee benzenice condensate

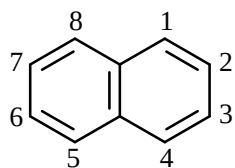
liniar

angular

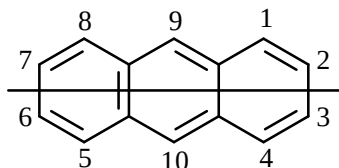
pericondensate



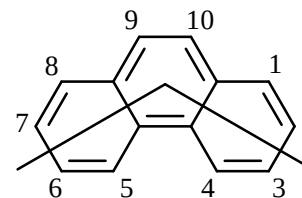
benzen



naftalen



antracen
liniar



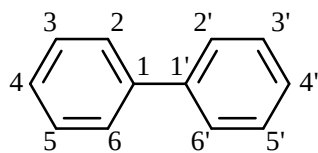
fenantren
angular

arene cu nuclee condensate

denumire pozitii 1,4,5,8 - α
2,3,6,7 - β

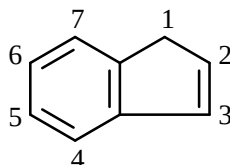
1,4,5,8 - α
2,3,6,7 - β
9,10 - *peri*

1,4,5,8 - α
2,3,6,7 - β
9,10 - *peri*

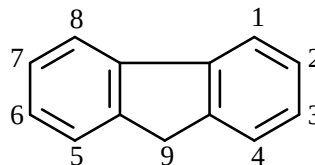


bifenil

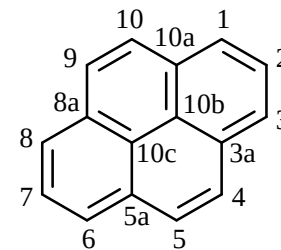
arene cu nuclee izolate



inden



fluoren

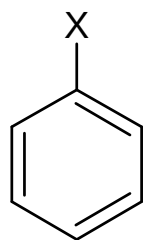


piren

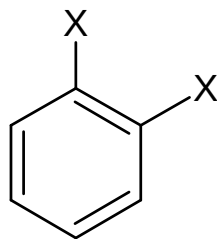
arene cu nuclee pericondensat

Numerotarea hidrocarburilor cu nuclee condensate se face doar la atomii de carbon purtători de hidrogen, nu și la atomii de carbon cuaternari. Când există posibilități de alegere, atomii de carbon având un atom de hidrogen indicat primesc cele mai mici numere posibile, fiind recomandate unele excepții de la această regulă (ex. în cazul fluorenilui). Atomii de carbon comuni la două sau mai multe cicluri sunt desemnați prin numărul de poziție imediat precedent, la care se adaugă o literă recursivă „a”, „b”, „c” etc. Atomii interiori la ciclurile pericondensate sunt desemnați prin numerele cele mai mari, urmându-se secvența în sens orar ori de câte ori este necesar (ex. în cazul pirenului).

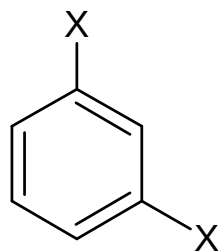
Majoritatea hidrocarburilor aromatice au denumiri empirice a căror nomenclatură este terminată în „en”. Produșii substituiți ai acestora se denumesc prin precizarea poziției, urmată de denumirea radicalului și apoi de numele sistemului aromatic. Hidrocarburile aromatice monociclice sunt denumite ca derivați ai benzenului. Substituenții se denumesc în ordine crescătoare a gradului lor de complexitate, sau în ordine alfabetică, putându-se utiliza denumirile *orto-*, *meta-* și *para-* pentru derivații 1,2-, 1,3-, respectiv 1,4-disubstituiți.



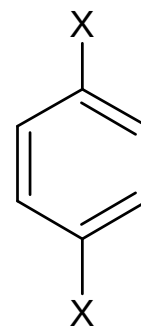
mono



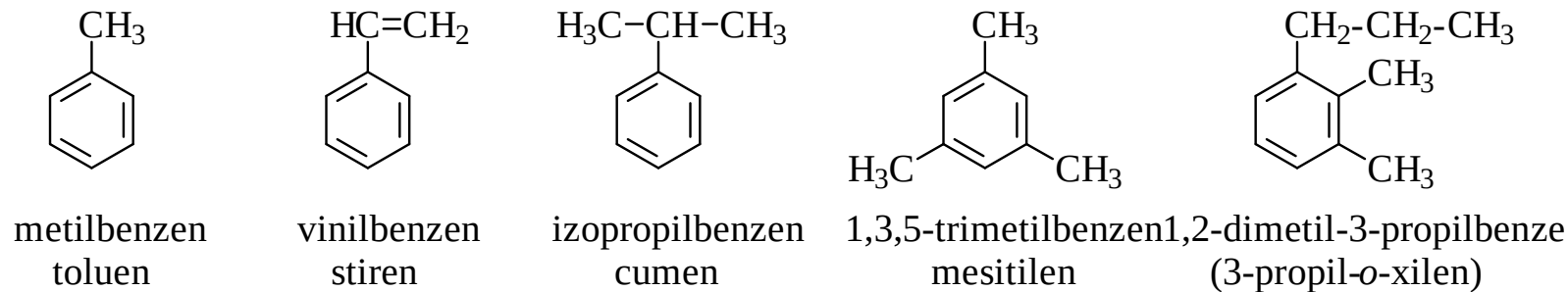
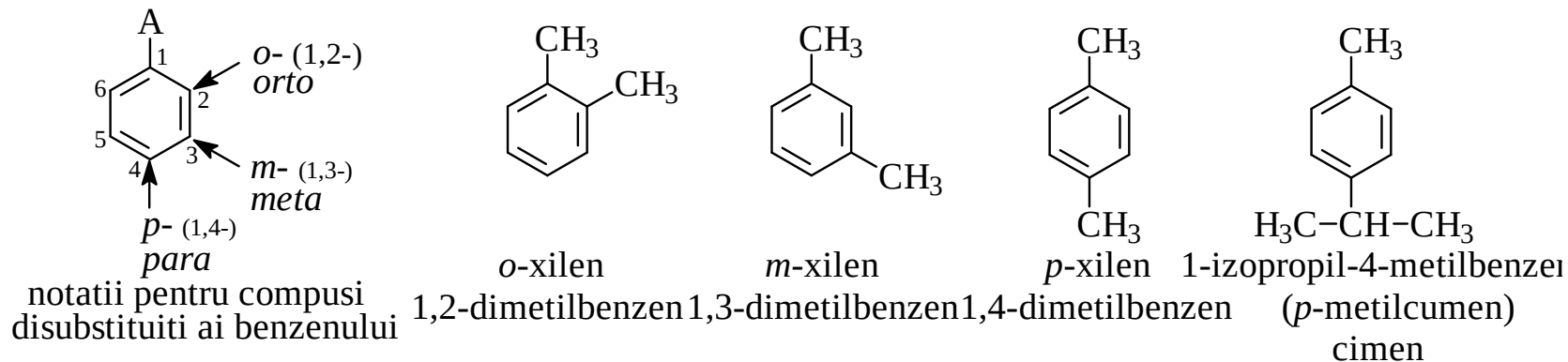
di-1,2 (sau *orto*)



di-1,3 (sau *meta*)



di-1,4 (sau *para*)



Se păstrează denumiri empirice (consacrate) de hidrocarburi aromatice monociclice substituie

Radicalii univalenți proveniți de la hidrocarburile aromatice se formează prin înlocuirea terminației „en” cu „il” (excepție benzenul):

C_6H_5 - fenil; $C_{10}H_7$ - α - sau β -naftil; $C_6H_5-CH_2$ - benzil (denumire consacrată pentru fenilmetil);

$CH_3-C_6H_4$ - *o*-, *m*- sau *p*-tolil (sau toluil);

$(CH_3)_2CH-C_6H_4$ - *o*-, *m*- sau *p*-cumenil;

mesitil (un singur izomer posibil);

xilil (nr. de izomeri depinde de tipul de xilen);

$(C_6H_5)_2CH$ - benzhidril (denumire consacrată pentru difenilmetil);

$(C_6H_5)_3C$ - tritil (denumire consacrată pentru trifenilmetil);

$C_6H_5-CH=CH-CH_2$ - cinamil (3- sau γ -fenil-2-propenil);

$C_6H_5-CH_2-CH_2$ - fenetil (2- sau β -feniletil);

$C_6H_5-CH=CH$ - stiril (2- sau β -feniletlenil).

Radicalii bivalenți proveniți de la hidrocarburile aromatice, având valențe libere la atomi ai ciclului, se formează prin înlocuirea terminației „en” cu „ilen”:

$-C_6H_4$ - *o*-, *m*- sau *p*-fenilen; $C_6H_5-CH<$ benziliden.

Atomii de carbon cu valențele libere se numerotează, după caz: $CH_3-C_6H_4<$ 2,6-toluilen (atomii de carbon din pozițiile 2- și 6- sau *o*- și *o'*- au valențele libere).

Numele generic pentru radicalii hidrocarbonați aromatici univalenți este „aril”, iar pentru cei bivalenți este „arilen”.

Proprietăți fizice

Arenele sunt substanțe nepolare sau foarte puțin polare asociate intermolecular prin legături foarte slabe de tip van der Waals și prin interacții intermoleculare datorate sistemelor de electroni π . Hidrocarburile aromatice simple sunt lichide incolore cu miros aromatic pronunțat, iar cele cu moleculă mare sunt solide. Punctele de fierbere și de topire ale arenelor sunt în general mai mari decât ale alchenelor și alcanilor cu același număr de atomi de carbon. Punctele de topire sunt influențate de posibilitățile de „împachetare” a moleculelor în rețeaua cristalină, respectiv de simetria moleculelor, dar și de creșterea masei moleculare. Astfel benzenul, ca moleculă cu simetrie înaltă, prezintă un p.t. de $5,5^{\circ}\text{C}$, iar toluenul un p.t. de -95°C . Datorită faptului că în fază lichidă simetria moleculară are un rol mai puțin important decât în fază cristalină solidă, punctele de fierbere vor crește aproximativ liniar cu masa moleculară

Tabelul 1. Puncte de topire și de fierbere a unor arene

Denumire	Formulă	p.t. (°C)	p.f. (°C)	Denumire	Formulă	p.t. (°C)	p.f. (°C)
Benzen	C_6H_6	5,5	80,1	<i>p</i> -Xilen	C_8H_{10}	13,2	138,3
Toluen	C_7H_8	-95,0	110,6	Stiren	C_8H_8	-33,0	146,0
Etil-benzen	C_8H_{10}	-95,0	136,2	Bifenil	$C_{12}H_{10}$	70,5	256,1
Propil-benzen	C_9H_{12}	-99,2	159,6	Difenilmetan	$C_{13}H_{12}$	26,6	266,0
Cumen	C_9H_{12}	-99,5	159,3	Naftalen	$C_{10}H_8$	80,2*	217,9
<i>o</i> -Xilen	C_8H_{10}	-25,2	144,4	Antracen	$C_{14}H_{10}$	217,0	339,9
<i>m</i> -Xilen	C_8H_{10}	-47,9	139,1	Fenantren	$C_{14}H_{10}$	100,5	332,0

*** Sublimarea naftalinei**

Densitatea și indicii de refracție ale arenelor vor fi mai mari decât la alcanii corespunzători, datorită conjugării aromatice extinse.

Hidrocarburile aromatice au o densitate mai mică decât cea a apei și sunt insolubile în apă, dar solubile în solvenți nepolari (hidrocarburi lichide, eteri, esteri, derivați halogenați: tetraclorură de carbon, cloroform etc., acetonă, alcoolii inferiori).

Fracțiunile de hidrocarburi aromatice monociclice: benzen, toluen și xileni, denumite și fracții BTX, au fost utilizate pe scară largă ca solvenți nepolari.

Hidrocarburile aromatice, în principal benzenul și cele superioare cu nuclee benzenice condensate și pericondensate prezintă o toxicitate pronunțată asupra sistemului nervos central determinând totodată și modificări specifice și grave ale sângelui și organelor hematopoetice (favorizează transformarea hemoglobinei în methemoglobină). Din acest motiv, în prezent este interzisă utilizarea benzenului ca solvent. A fost de asemenea observată și o acțiune cancerigenă sau teratogenă a acestor compuși. Benzenul (concentrația toxică $25 \text{ cm}^3 / \text{m}^3$) prezintă o toxicitate remarcabil mai mare decât toluenul (concentrația toxică $200 \text{ cm}^3 / \text{m}^3$), explicată prin posibilitatea metabolizării toluenului în organism în urma oxidării catenei laterale a acestuia la acid benzoic, compus cu o toxicitate mult inferioară. În concentrații mari vaporii irită mucoasele și căile respiratorii superioare având acțiune narcotică.

Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale arenelor sunt determinate de caracterul aromatic

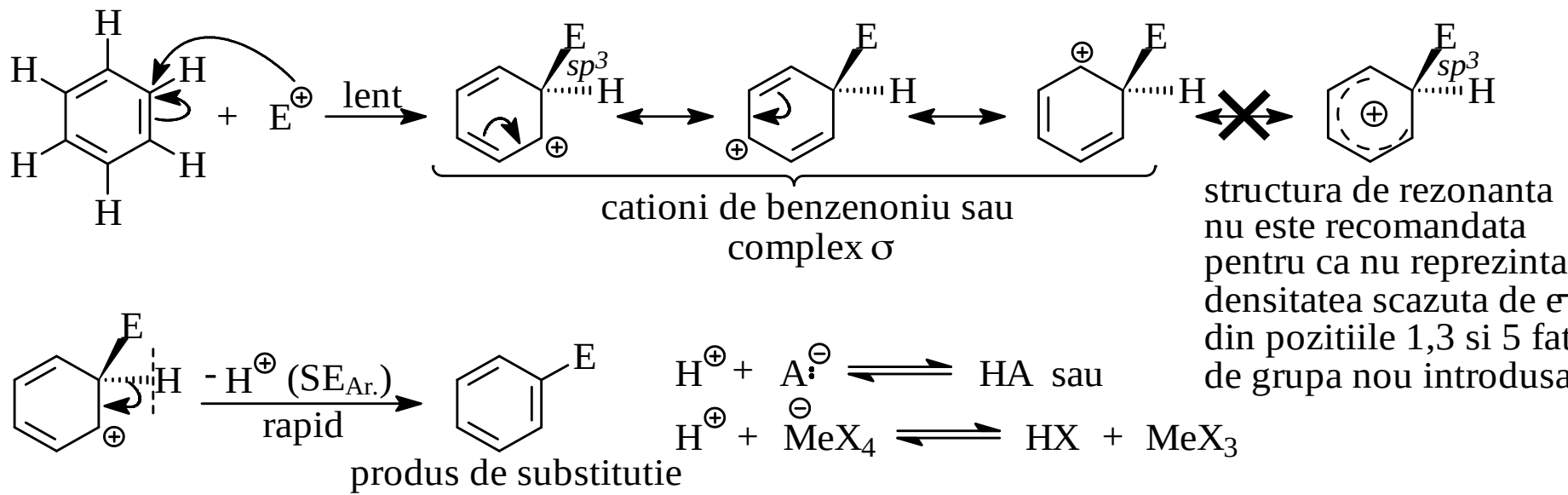
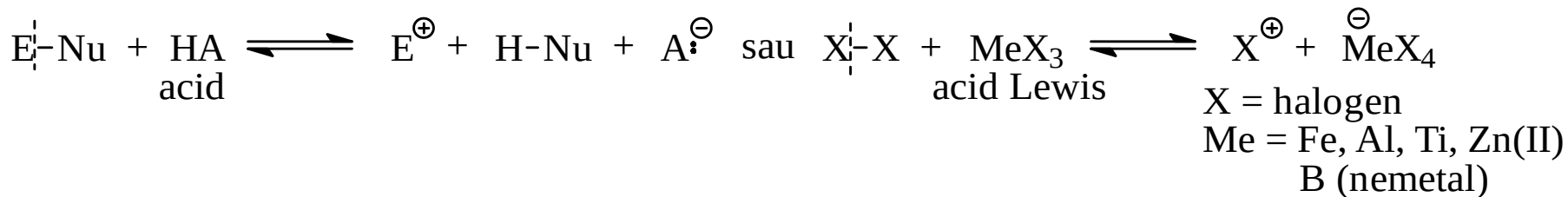
Reacțiile hidrocarburilor aromatice

- **Substituții:**
 - **Electrofile**
 - **Nucleofile**
 - **Radicalice**
- **Adiții:**
 - **Ionice**
 - **Concertate**
 - **Radicalice**
- **Reacții la catena laterală**

Reacții de substituții la arene

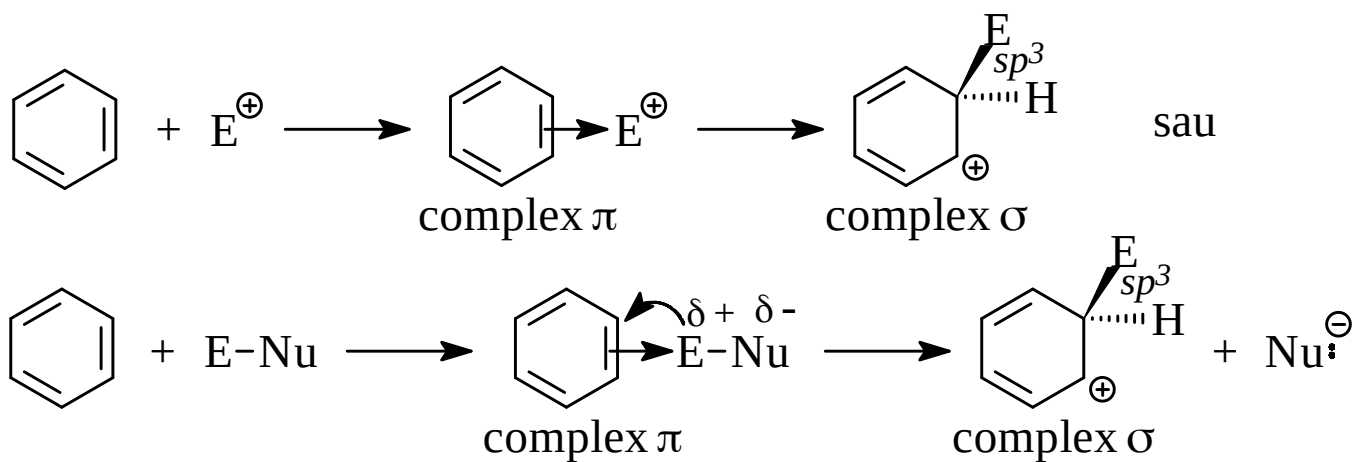
Reacțiile de substituții electrophile ($SE_{Ar.}$)

- Reprezinta înlocuirea unui atom de hidrogen grefat pe nucleul aromatic cu un reactant electrophil.
- Reactanții electrophili se formează printr-o reacție de scindare heterolitică între molecula de reactant (molecula de halogeni, acizii azotic, azotos, sulfuric, clorsulfonic, derivați halogenați, halogenuri de acil, anhidride, dioxidul de carbon, etc.) și catalizatori electrophili (acizi minerali, sau acizi Lewis).
- Reactanții electrophili pot fi ionici (cationi, notat cu E^+) sau molecule neutre. Cei cationici, mai reactivi dau reacții de $SE_{Ar.}$ ireversibile, pe când cei neionici (molecule neutre, notat cu E) conduc în general la $SE_{Ar.}$ reversibile.
- Mecanismul reacțiilor de $SE_{Ar.}$ decurge după un proces asincron. Reactantul electrophil va ataca atomul de carbon cu densitate mărită de electroni al dublei legături polarizate în prealabil formându-se un intermediar carbocationic.
- Acesta se numește cation de benzenoniū sau complex σ , datorită faptului că atomul de carbon care a suferit atacul reactantului electrophil prezintă o hibridizare sp^3 diferită de cea a celorlalți atomi de carbon hibridizați sp^2 . In a doua etapă de reacție, complexul σ va ceda un proton unei baze din sistem (anionului format în reacția de generare a reactantului electrophil) restabilindu-se caracterul aromatic al produsului de substituție.



- Dacă reactantul electrophil are un volum mai mare și prezintă un orbital vacant p, este posibilă formarea unui complex π (similar cu cel format în cazul adărierii electrophile la legăturile duble și triple alifatiche) în care reactantul nucleofil este legat labil și reversibil de sistemul de electroni π ai nucleului aromatic.

- Acesta favorizează localizarea și polarizarea dublelor legături ale sistemului aromatic și este premergător complexului σ . Formarea complexului π nu este însă nici necesară și nici esențială în mecanismul reacțiilor de SE_{Ar}

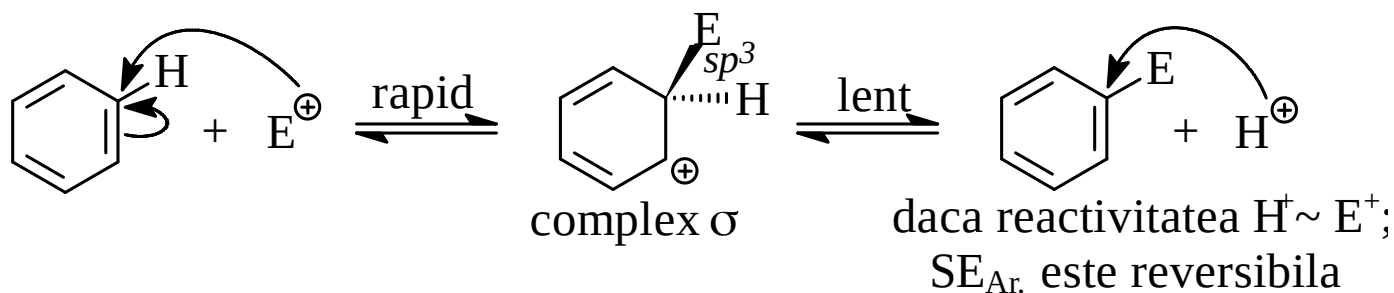


Reactivitatea substratului este influențată de prezența substituenților greșiți pe nucleul aromatic al acestuia.

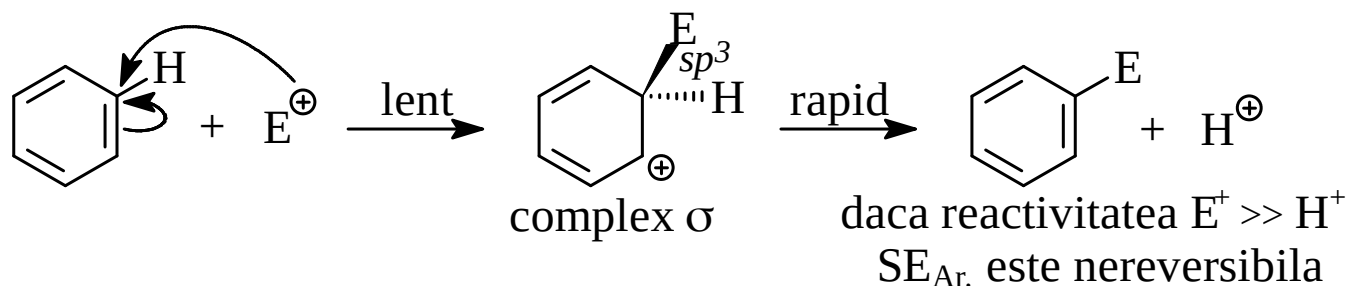
- substituenții: alchil, **OH**, **NH₂**, **OR**, **NR₂** etc., care prin efect inductiv sau mezomer **respingător de electroni** cresc densitatea de electroni în nucleul aromatic, vor mări reactivitatea acestuia

- substituenții: **NR₃⁺**, **NO₂**, **CN**, **COR**, **COOH**, **COOR**, **CONH₂**, **SO₃H**, **SO₂Cl**, **halogeni** etc., care prin efect inductiv sau mezomer **atrăgător de electroni** scad densitatea de electroni în nucleul aromatic, vor micșora reactivitatea acestuia.

In general, când reactivitatea agentului electrofil este comparabilă cu cea a protonului, ca reactant electrofil, reacțiile de substituție sunt reversibile și pot conduce la compuși de substituție diferiți în funcție de controlul cinetic sau termodinamic al reacției.



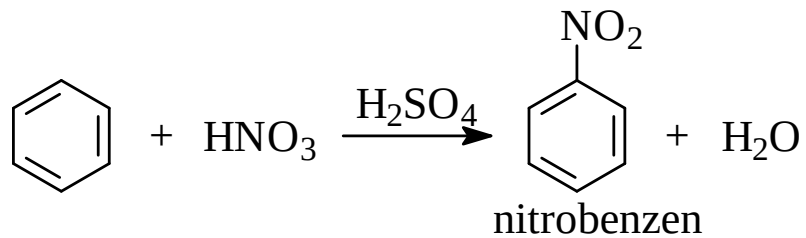
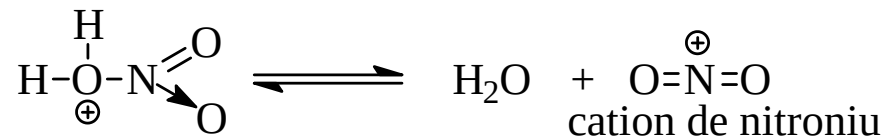
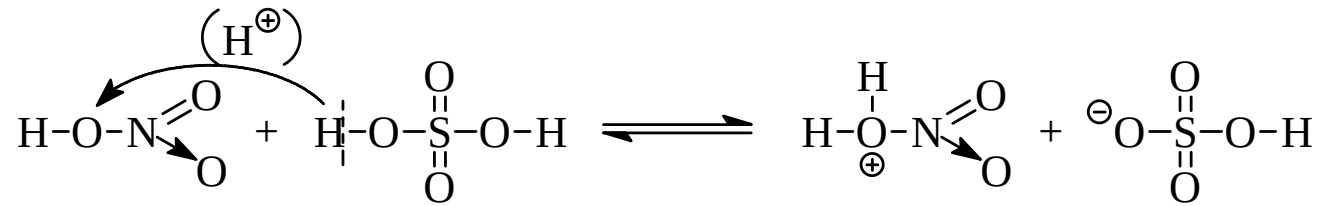
Dacă agentul electrofil prezintă o reactivitate mult diferită ($E^+ \gg H^+$) față de cea a protonului, reacțiile de substituție sunt ireversibile sau nereversibile



Nitrarea hidrocarburilor aromatice se realizează în funcție de natura și reactivitatea substratului:

- cu **amestec nitrant**: HNO_3 concentrat (67%, $d=1,41$) și H_2SO_4 conc. (amestec sulfonitric);
- cu **HNO_3 fumans** (97%, $d\sim 1,5$) pentru nitrări în condiții mai energice;
- **HNO_3 conc.** (67%, $d=1,41$) și anhidridă acetică ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$) sau acid acetic glacial (CH_3COOH) pentru nitrări mai blânde.

Reactantul electrophil este cationul de nitroniu ($^+\text{NO}_2$). Acesta este generat prin reacția dintre acidul azotic și acidul sulfuric concentrat, dar poate fi obținut și prin scindarea heterolitică a unor compuși de tipul: pentaoxidului de azot, N_2O_5 (la nitrarea cu HNO_3 fumans); nitratul de acetil, $\text{CH}_3\text{-CO-O-NO}_2$ (la nitrarea cu acid azotic conc. și anhidridă acetică sau acid acetic glacial); clorura de nitrozil, Cl-NO_2

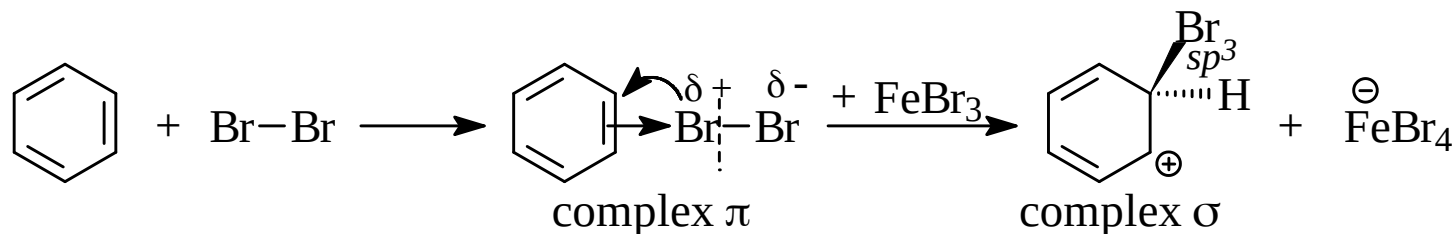


Halogenarea hidrocarburilor aromatice

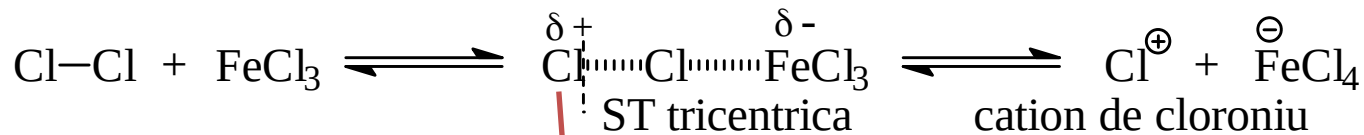
poate fi realizată direct doar pentru **clor și brom în prezența catalizatorilor Lewis** (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 , BF_3 , TiCl_4).

Iodurarea este o reacție reversibilă, derivatul iodurat fiind obținut doar cu randamente modeste datorită faptului că echilibrul este deplasat înspre substratul aromatic.

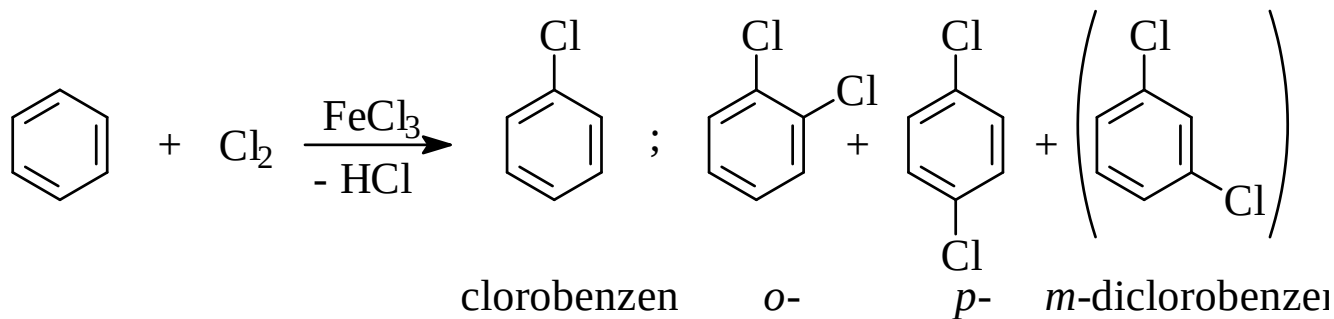
Randamente satisfăcătoare pot fi obținute la iodurarea în prezența unui agent oxidant, care are rolul de a elimina acidul iodhidric prin oxidarea acestuia la iod molecular. Halogenii care au orbitali vacanți pe stratul de valență, în principal bromul, pot forma complecși π cu nucleul aromatic, care în prezența catalizatorului Lewis trec ulterior în complecși σ .



In cazul clorului este mai probabilă formarea directă a reactantului electrofil, cationul de cloriniu, prin reacția moleculei de clor cu acidul Lewis, clorura ferică



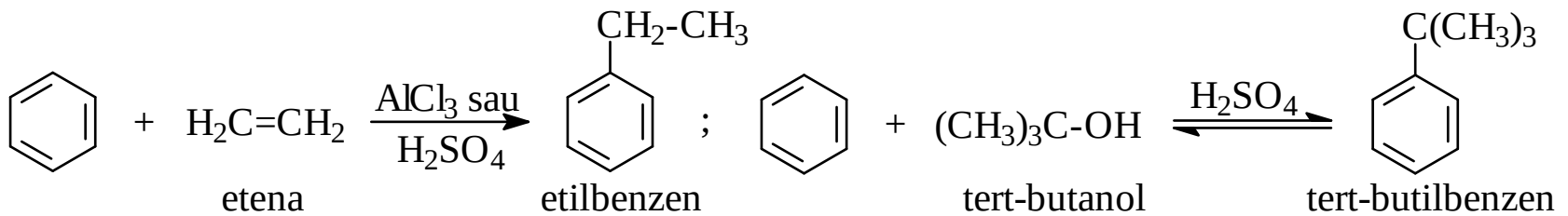
Reactantul electrofil



Fluorurarea este o reacție foarte energetică care conduce la compuși aromatici **perfluorurați**

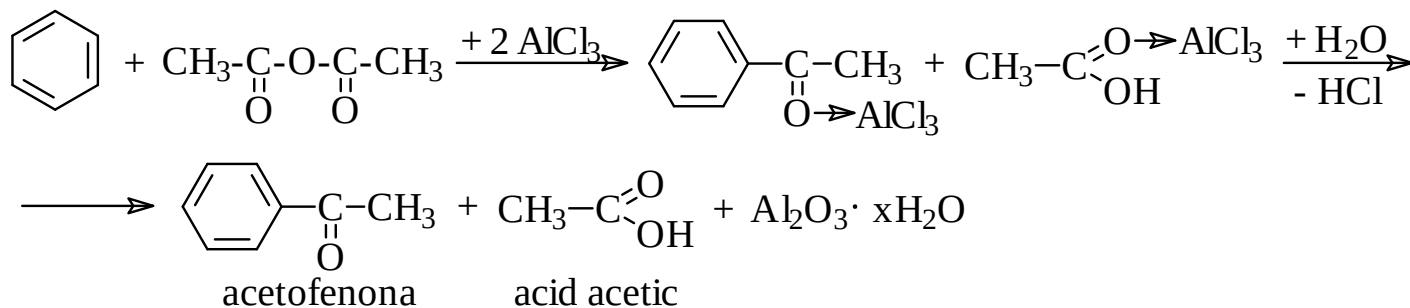
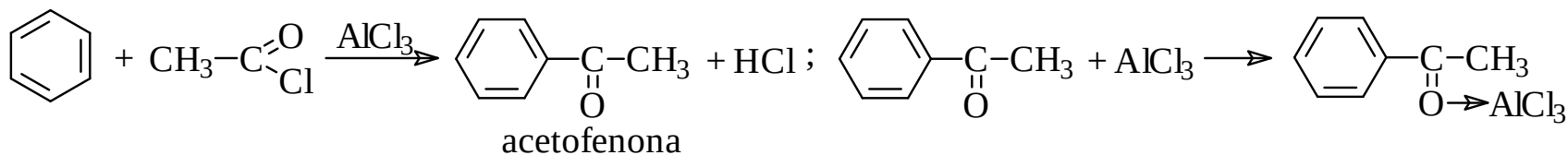
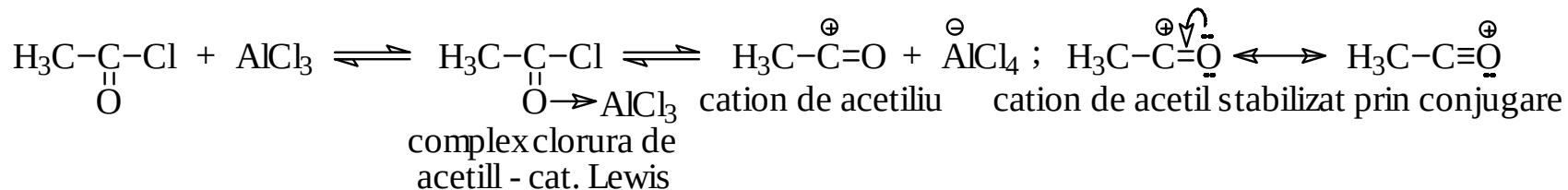
Alchilarea Friedel-Crafts

cu derivați **halogenați** (clorurați, bromurați și mai puțin cu cei iodurați), **alchene** și **alcooli terțiari** în prezența **catalizatorilor de tip Lewis** de tipul **AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 , SnCl_2 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5**)



Acilarea Friedel-Crafts

cu **halogenuri de acil** (cloruri sau bromuri acide), **anhidride ale acizilor** în prezența **catalizatorilor de tip Lewis de tipul AlCl_3 , respectiv AlBr_3**

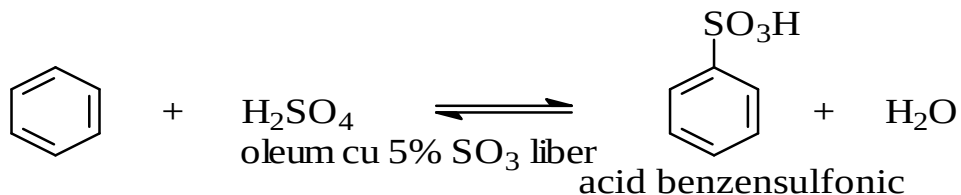
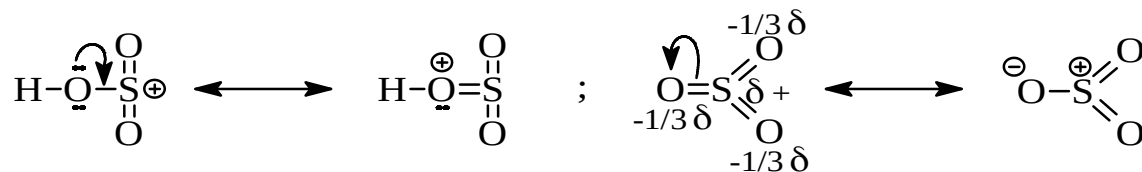
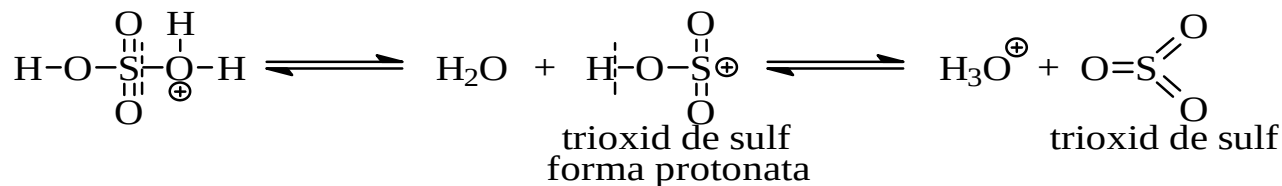
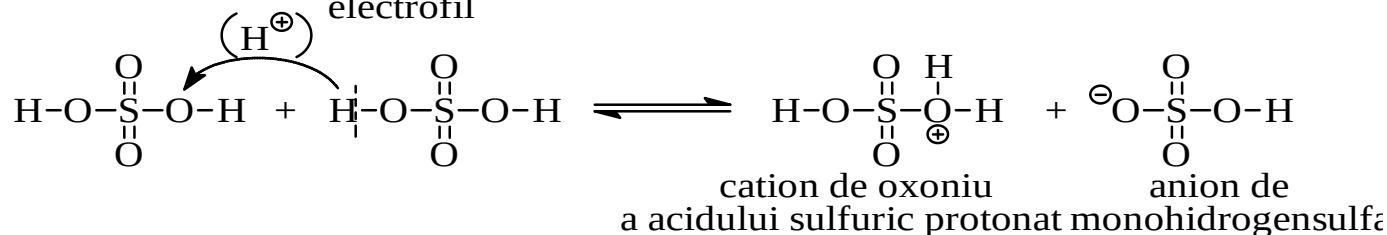
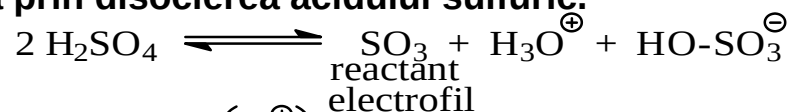


Sulfonarea

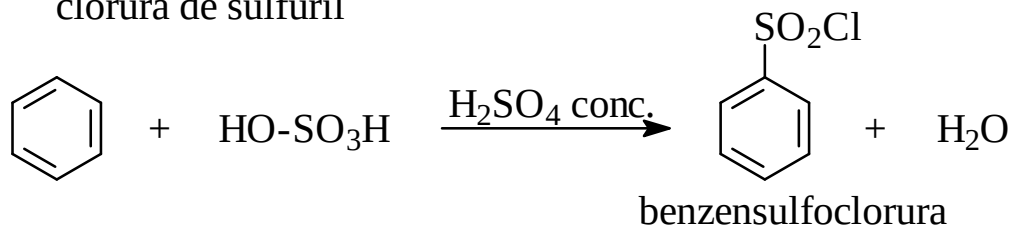
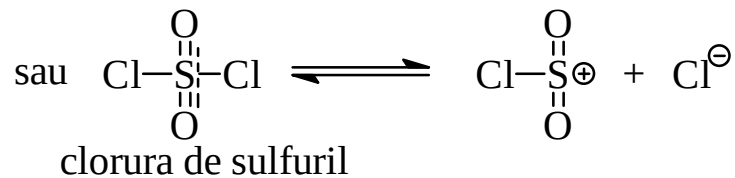
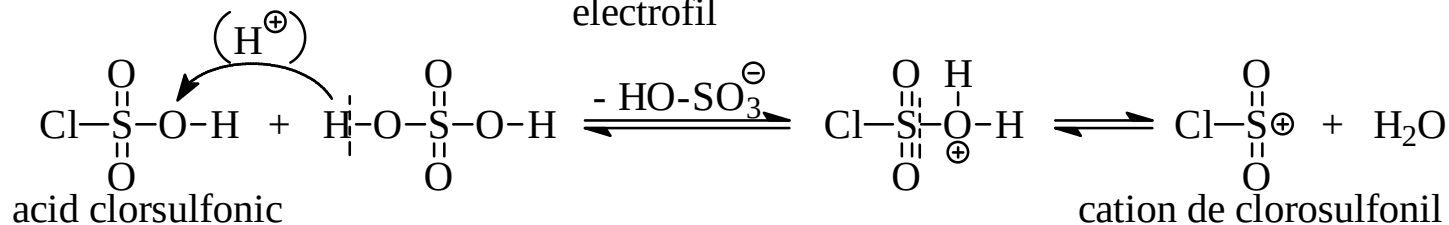
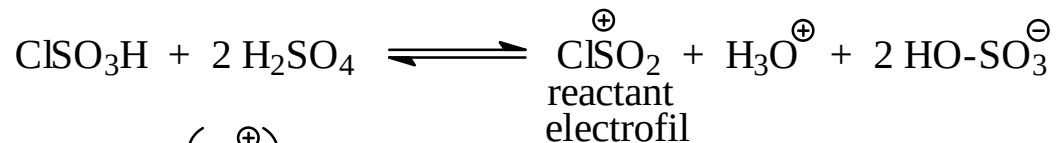
Se realizează, în funcție de reactivitatea substratului, cu:

- acid sulfuric concentrat ~ 98%,
- acid sulfuric monohidrat
- acid sulfuric oleum ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{SO}_3$, ce conține $x = 5 \div 60\%$ SO_3 liber dizolvat în acidul sulfuric)
- trioxid de sulf gazos.

Reactantul electofil în reacțiile de sulfonare este trioxidul de sulf sau forma sa protonată, formată prin disocierea acidului sulfuric.

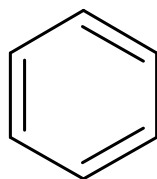


Sulfoclorurarea

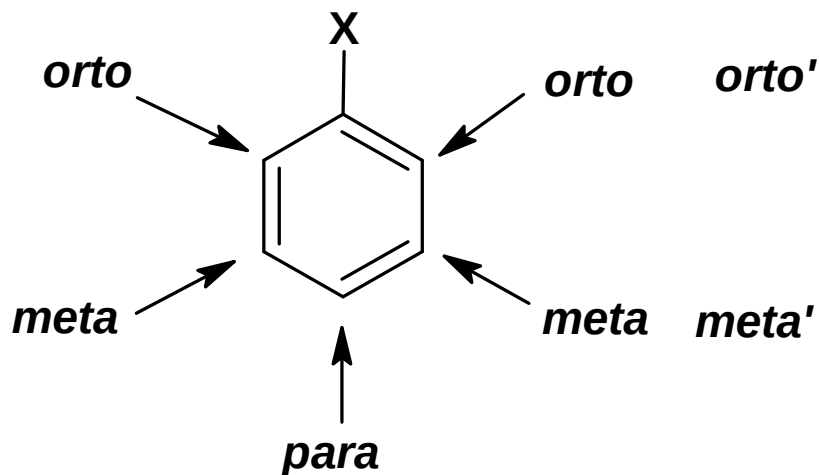


Spre deosebire de sulfonare, reacția de sulfoclorurare este ireversibilă

Reactivitate și regioselectivitate în reacțiile de substituții electrophile aromatice



6 poziții echivalente



Se pierde echivalența celor 6 poziții datorită unui **substituent existent** (dintr-o reacție anterioară)

La introducerea unui nou substituent într-un derivat monosubstituit al benzenului, poziția în care se va grea noul substituent este dependentă doar de natura substituentului existent, nu și de noul substituent introdus.

După efectele de orientare exercitate, se disting două tipuri de substituenți, numiți **substituenți de ordinul I** și **substituenți de ordinul II**

Substituenții de ordinul I au tendința de a orienta noul substituent în pozițiile „*orto*” și „*para*”, având totodată și un **efect de activare a nucleului aromatic prin creșterea densității de sarcină electronică în pozițiile „*orto*” și „*para*”**.

Aceștia sunt grupe care prezintă următoarele tipuri de efecte electronice inductive și /sau mezomere:

-inductiv respingător de electroni, +I alternant;

-mezomer (sau electromer) și inductiv respingător de electroni, +M și +I;

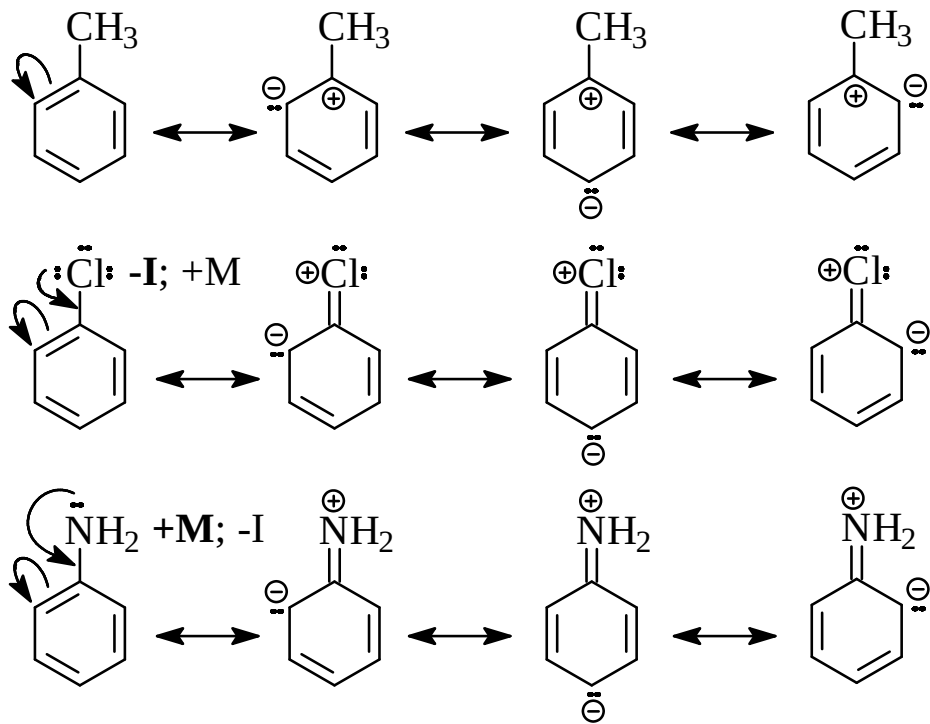
- mezomer respingător de electroni și inductiv atrăgător de electroni, +M și -I, în care efectul mezomer este cel predominant asupra orientării.

-O⁻, -N(CH₃)₂, -NHCH₃, -NH₂, -OH, -NH-CO-CH₃, -OCH₃, -O-CO-CH₃, -SH, -SCH₃,

grupe alchil (-CH₃, -CH₂-CH₃, -CH(CH₃)₂, -C(CH₃)₃), grupe aril (-C₆H₅), -COO⁻, -Br, -

Cl, -I, -F (F prezintă un efect puternic -I, fiind puternic dezactivant al poziției „*orto*” și activant în poziția „*para*”).

+I alternant



Substituenții de ordinul II au tendința de a orienta noul substituent în pozițiile „*meta*”, având un efect de **dezactivare a nucleului aromatic prin scăderea densității de sarcină electronică în pozițiile „*orto*” și „*para*”**.

Compușii aromatici substituiți cu astfel de substituenți de ordinul II prezintă o **reactivitate mai scăzută decât benzenul** (compus luat drept referință) în reacțiile de SE_{Ar} .

Aceștia sunt grupe care prezintă următoarele tipuri de efecte electronice inductive și /sau mezo-

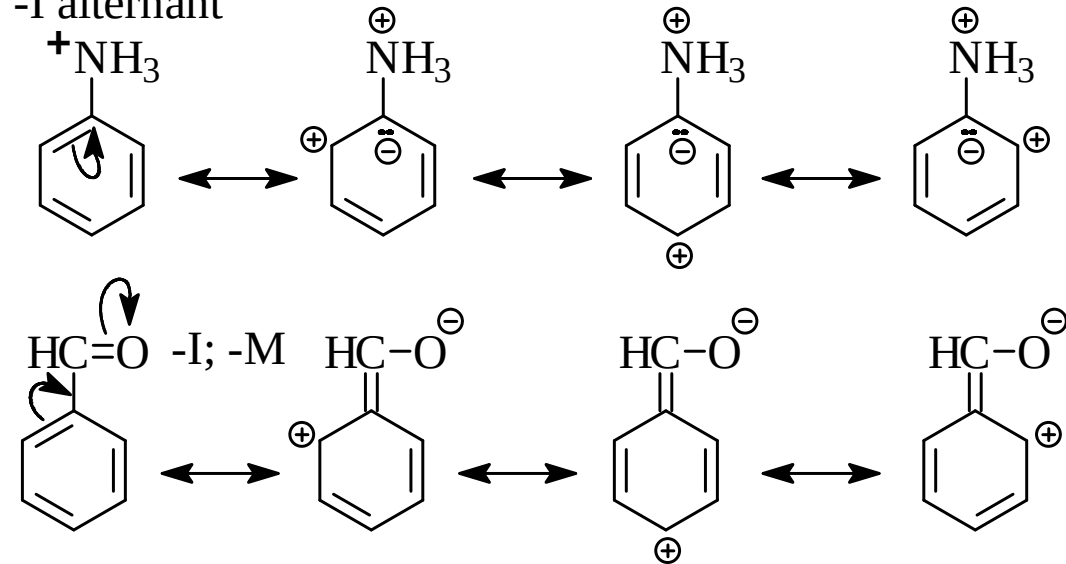
- inductiv atrăgător de electroni, -I alternant;
- mezo- (sau electromer) și inductiv atrăgător de electroni, -M și -I.

-CH₂Cl, -CHCl₂, -CCl₃ (sunt practic substituenți de ordinul I în ceea ce privește efectul de orientare în SE_{Ar} , și substituenți de ordinul II în ceea ce privește reactivitatea nucleului aromatic pe care sunt grefați, comparativ cu benzenul);

-CON(CH₃)₂, -COOCH₃, -COCH₃, -CHO, -SO₃H, -SO₂Cl, -CN, -NO, -CF₃, -NO₂,

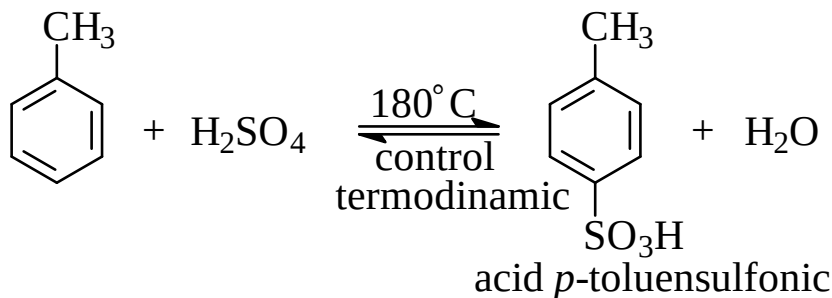
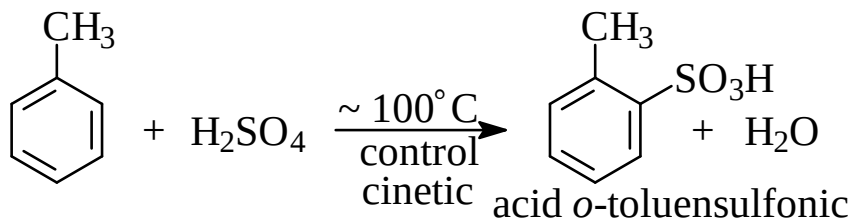
-NH₃⁺, -NR₃⁺ (grupe cu efect -I alternant).

-I alternant



În cazul substituțiilor electrophile aromatice **reversibile**, pe lângă aceste efecte de orientare intervine **controlul cinetic** (când reacția se desfășoară la temperaturi relativ scăzute sau la timpi scurți de reacție, condiții în care echilibrul nu poate fi realizat), respectiv **controlul termodinamic** (când reacția decurge la temperaturi mai ridicate și are o durată mai lungă asigurându-se condiții pentru atingerea echilibrului) al reacției.

Astfel, prin sulfonarea toluenului la temperaturi de $\sim 100^\circ\text{C}$, și un **timp relativ scurt** de reacție, se obține un **amestec de izomeri ai acidului o- și p-toluensulfonic**. La temperatura de 180°C și **durată mai lungă de încălzire** se obține doar acidul **p-toluensulfonic**.



Reacțiile de substituții electrophile la compușii **aromatici cu mai multe nuclee condensate** vor fi exemplificate pe **naftalen**.

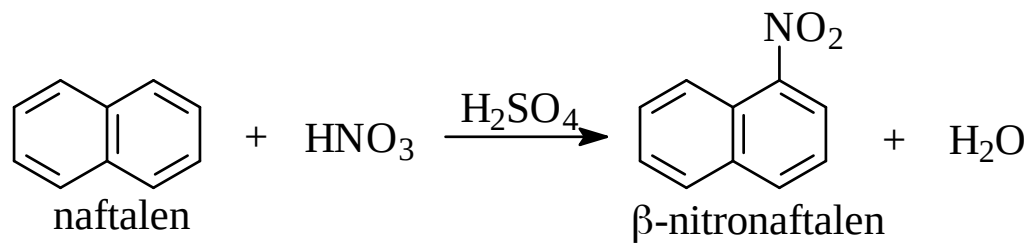
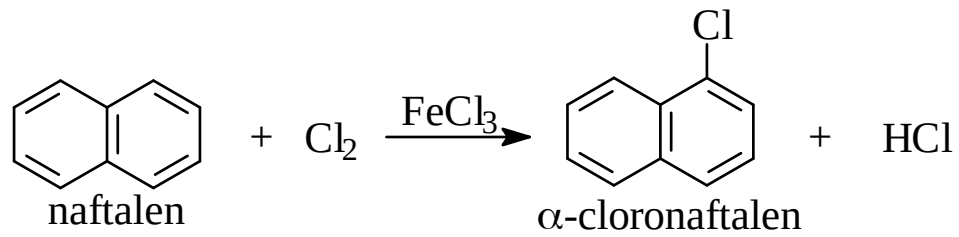
Naftalenul prezintă două poziții neechivalente ca reactivitate chimică, notate cu α (1, 4, 5 sau 8) și β (2, 3, 6 sau 7). Pozițiile 1 și 8, respectiv 4 și 5, ocupate de doi substituenți, se denumesc „*peri*”.

Pozițiile α sunt cele mai reactive;

Pozițiile β sunt mai puțin reactive;

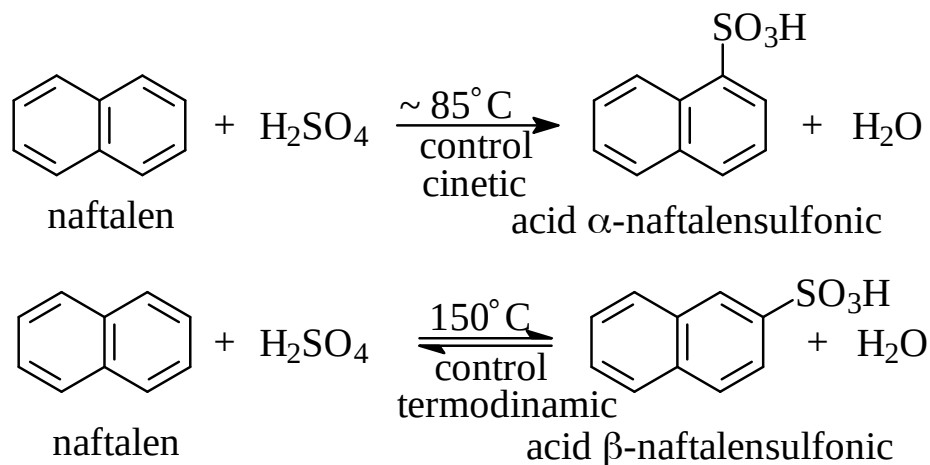
Substituția unui alt substituent în pozițiile „*peri*” este practic interzisă datorită interacțiunilor sterice primare importante (distanțele dintre substituenți sunt mai mici decât razele van der Waals ale acestora, conducând la respingeri interatomice).

Reacțiile de substituții electrophile nereversibile la naftalen decurg mai ușor în pozițiile α decât în pozițiile β . Practic toate substituțiile electrophile nereversibile la naftalen decurg în pozițiile α .

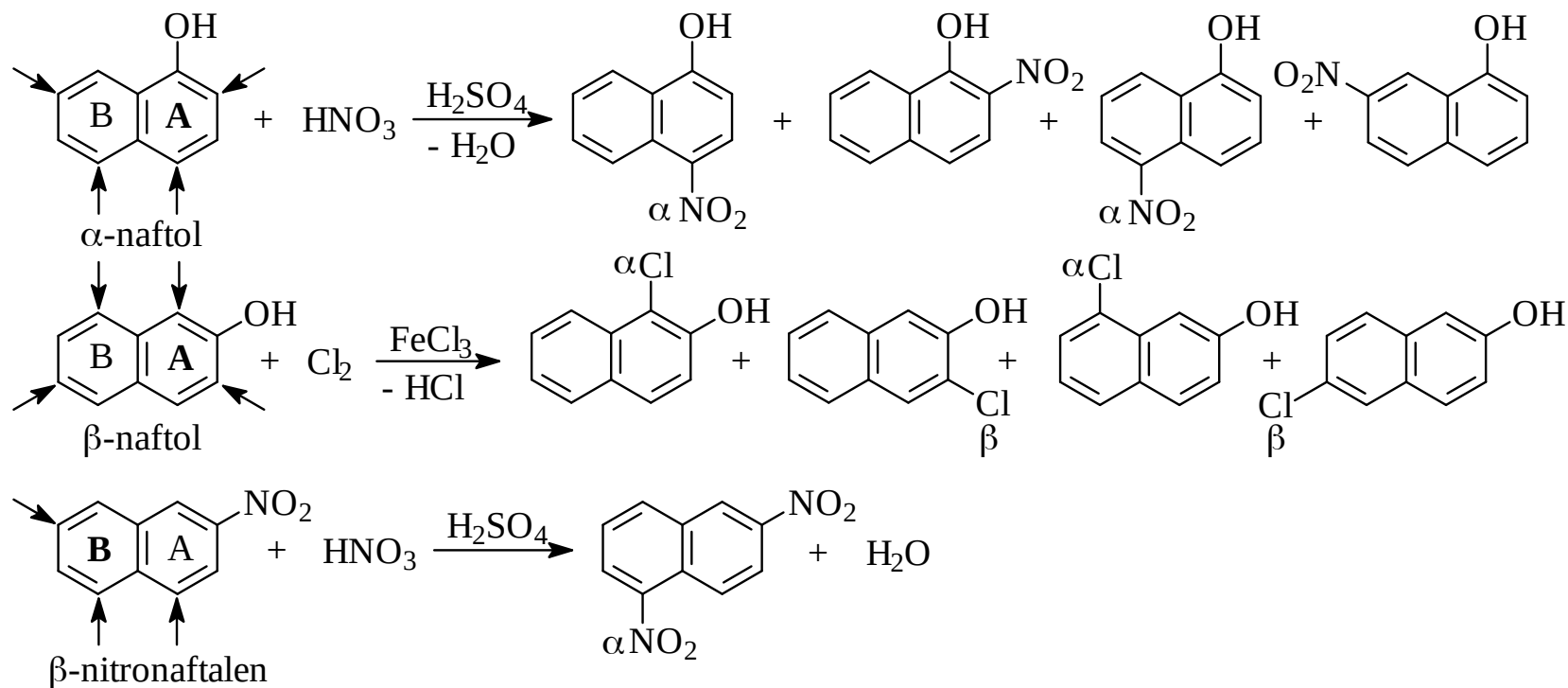


Substituțiile electrofile reversibile la naftalen decurg la **temperaturi relativ scăzute** sau la **timpi scurți de reacție sub control cinetic** (nu sa atinge echilibrul reacției), iar la **temperaturi mai ridicate și un timp mai lung de reacție sub control termodinamic** (reacția ajunge la echilibru).

Sulfonarea naftalenului la temperaturi de $\sim 85^{\circ}\text{C}$, și un timp relativ scurt de reacție, se obține un acid α -naftalensulfonic, iar la temperatura de 150°C și durată mai lungă de încălzire se obține acidul β -naftalensulfonic.

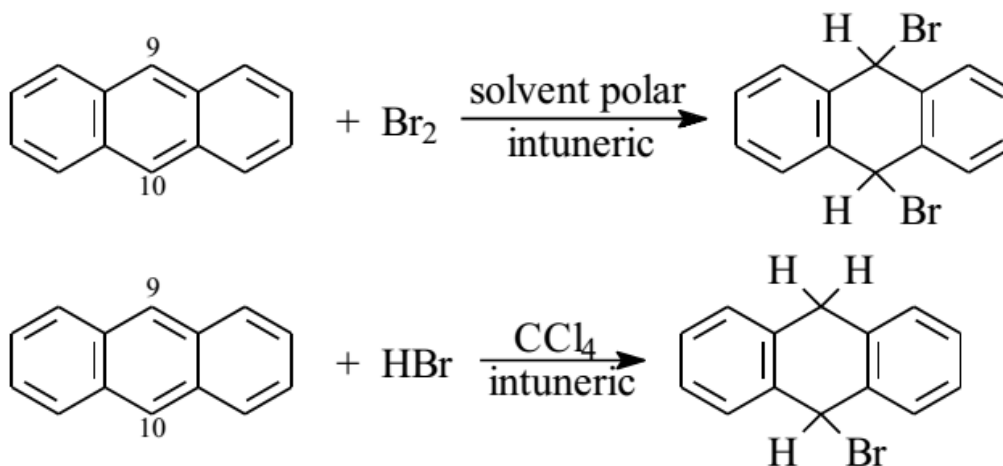


Substituția la naftalen dacă deja există un substituent.



Reacții de adiții electrophile la arene

la hidrocarburile aromatice polinucleare angulare sau liniare, în cazul cărora produsul de reacție este stabilizat prin conjugare aromatică.

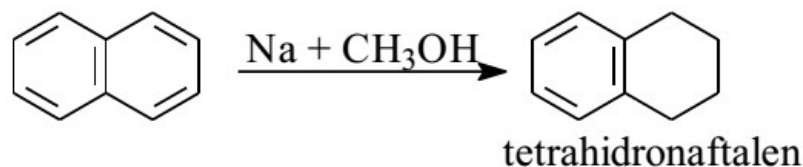
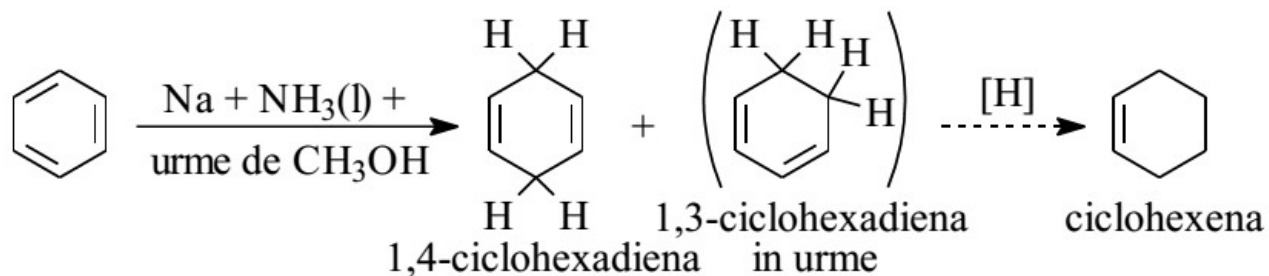


Reacția de hidrogenare sau reducerea hidrocarburilor aromatice

cu metale și acizi decurge pentru benzen în condiții foarte energice (sodiu metalic în amoniac lichid în prezența urmelor de metanol)

mai ușor la naftalen și fenantren (sodiu metalic și alcool etilic sau metilic).

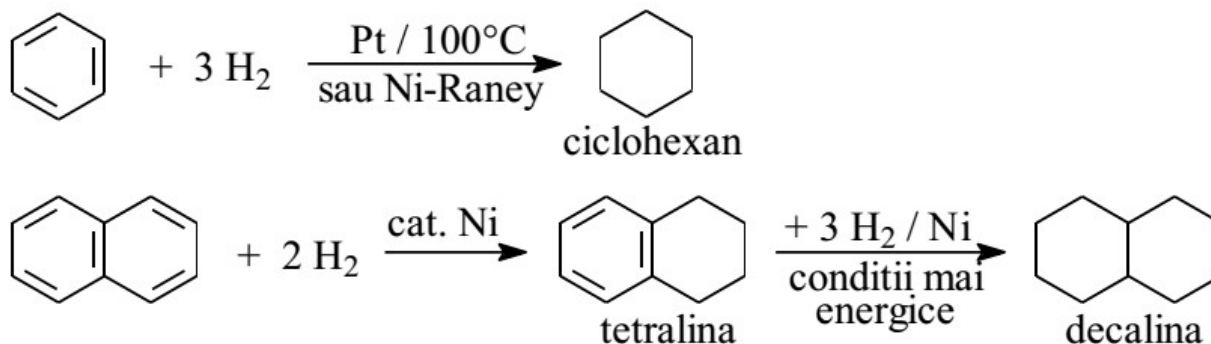
Mecanismul reacției este inițiat radicalic de sodiu și apoi decurge ionic prin intermediul unor carboanioni stabilizați prin conjugare alilică.



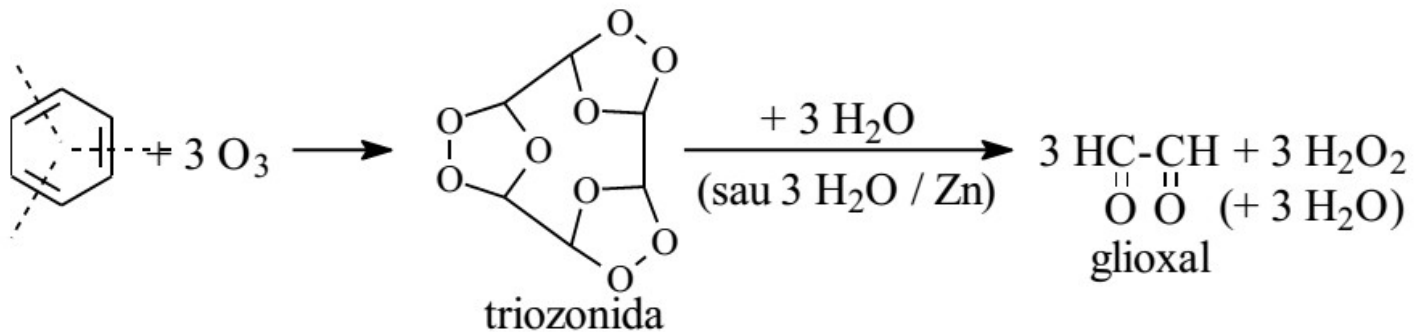
Reacții de adiții concertate la arene

Reacțiile de **hidrogenare catalitică cu hidrogen molecular** decurg în **condiții mai energice** la benzen, hidrocarburi aromatice mononucleare și în condiții **mai blânde** în cazul hidrocarburile aromatice cu nucleu policondensate.

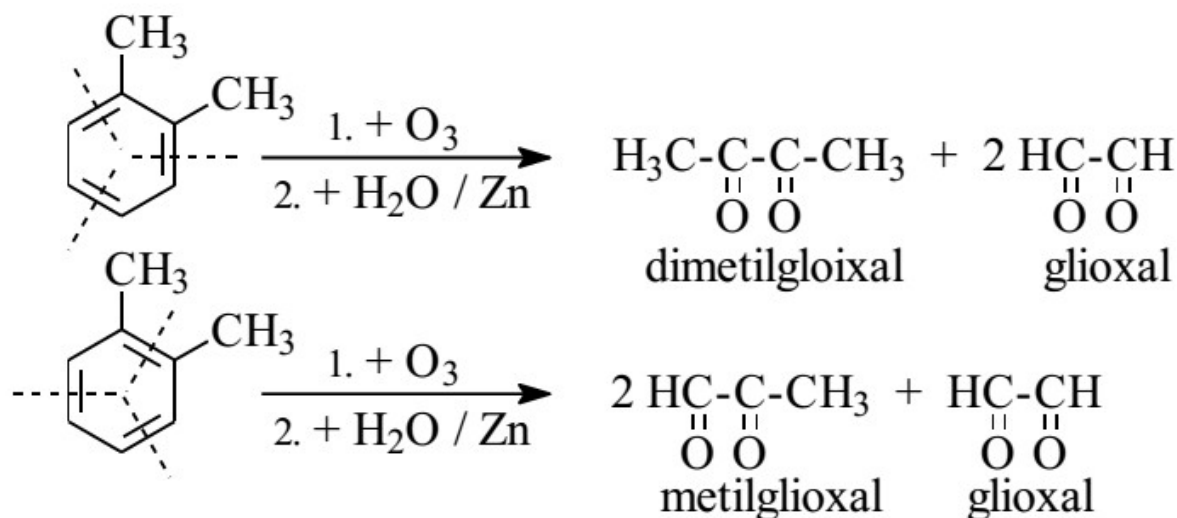
Hidrogenarea benzenului cu hidrogen molecular în fază gazoasă la 100°C pe un catalizator de Pt sau la ~180°C pe un catalizator de Ni sau Ni-Raney în fază lichidă sub presiune, conduce la ciclohexan fără posibilitatea izolării unor intermediari alchenici

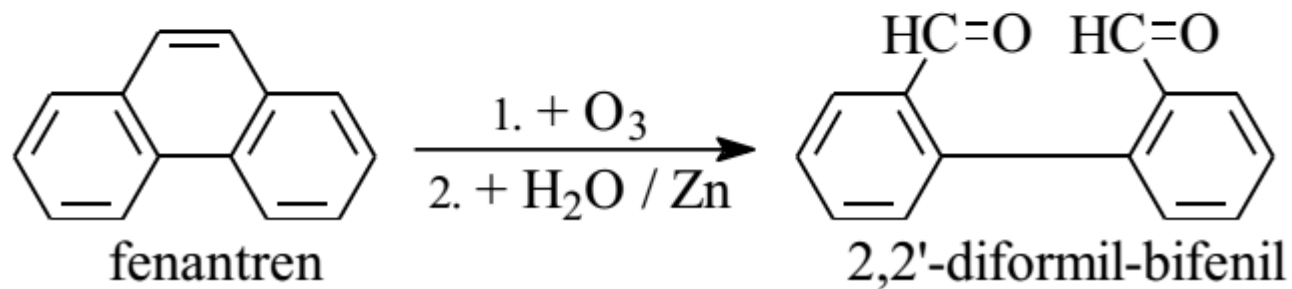
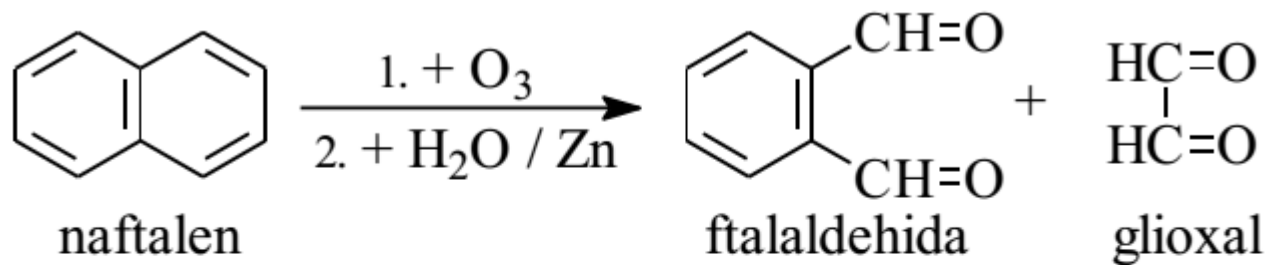


Reacția cu ozonul a hidrocarburilor aromatice prezintă importanță practică deosebită la eliminarea avansată a urmelor acestora din apele reziduale sau din apele poluate sau contaminate în urma unor accidente ecologice, mai ales că în urma acestei reacții rezultă compuși organici simpli netoxici sau cu toxicitate redusă și biodegradabilitate ridicată.

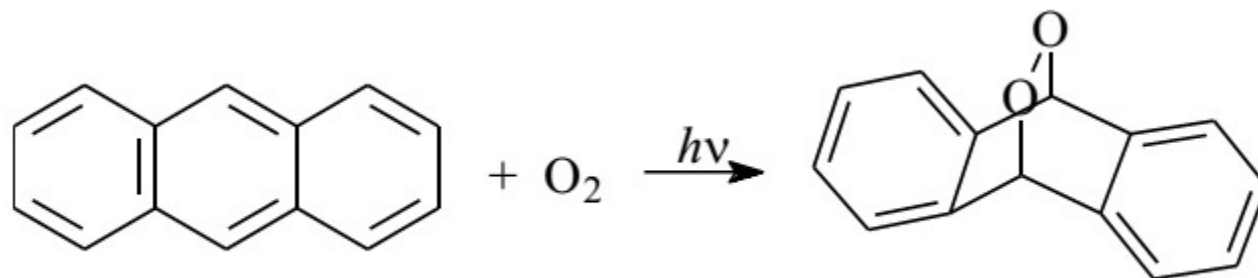


Reacția are importanță istorică, demonstrându-se echivalența celor două structuri limită posibile în cazul o-xilenului. Prin ozonizarea acestuia și hidroliza triozonidelor formate se obține un amestec de trei compuși dicarbonilici substituiți: dimetilglioaxal, metilglioaxal și glioaxal în raport molar de 1 : 2 : 3.





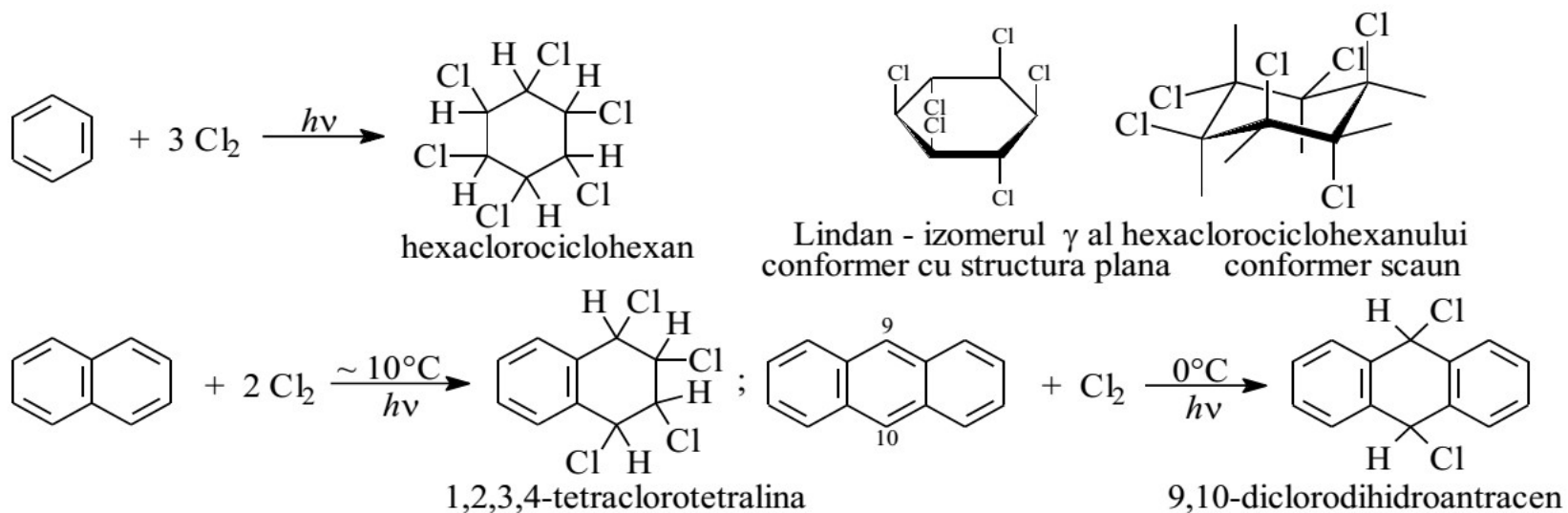
Reactia de autooxidare \rightarrow fotoxid



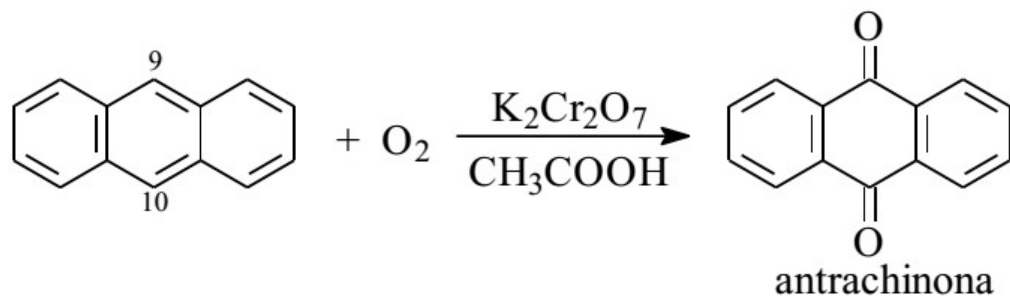
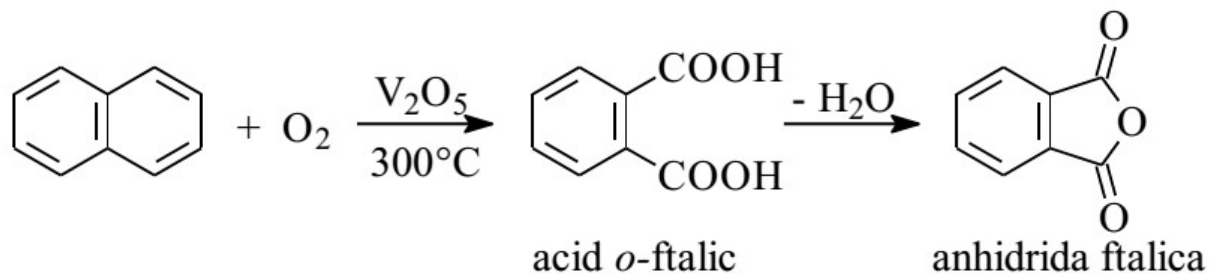
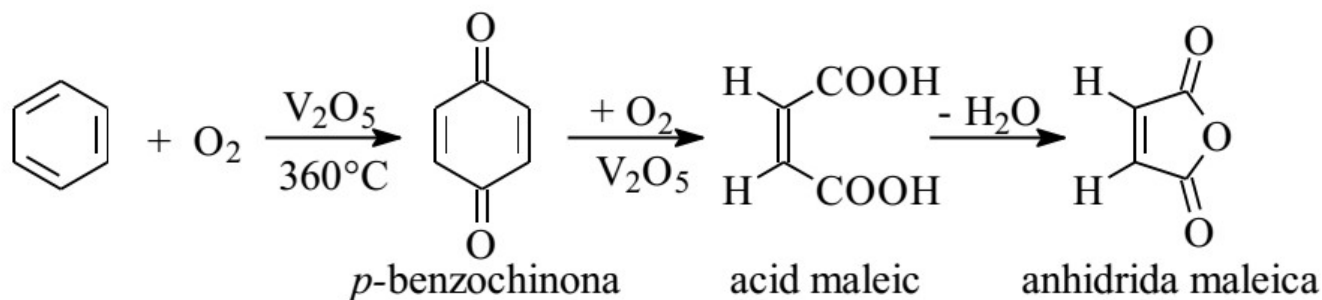
Reacții radicalice la arene

Reacții de adiții radicalice la arene

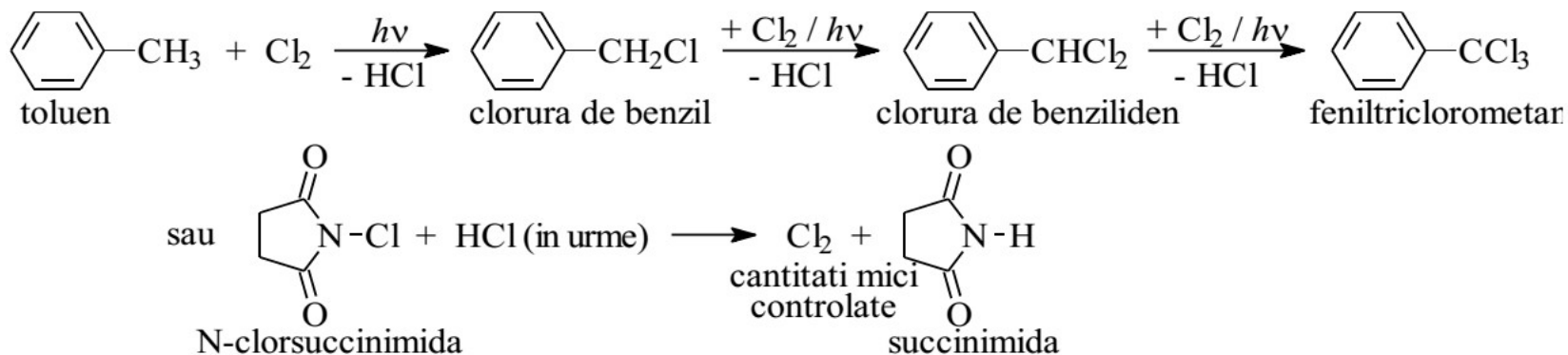
Clorurarea și bromurarea radicalică a hidrocarburilor aromatice decurge în prezența radiațiilor UV sau a temperaturilor ridicate cu un exces de clor molecular.



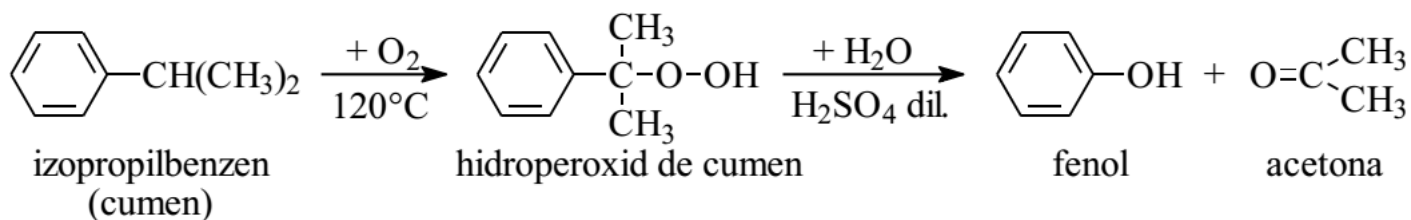
Oxidarea hidrocarburilor aromatice cu oxigen atmosferic sau cu agenți oxidanți decurge mai ușor în cazul hidrocarburilor aromatice polinucleare cu nuclee condensate și mai greu la cele aromatice mononucleare fără catenă alchil (ca majoritatea reacțiilor de aditie)

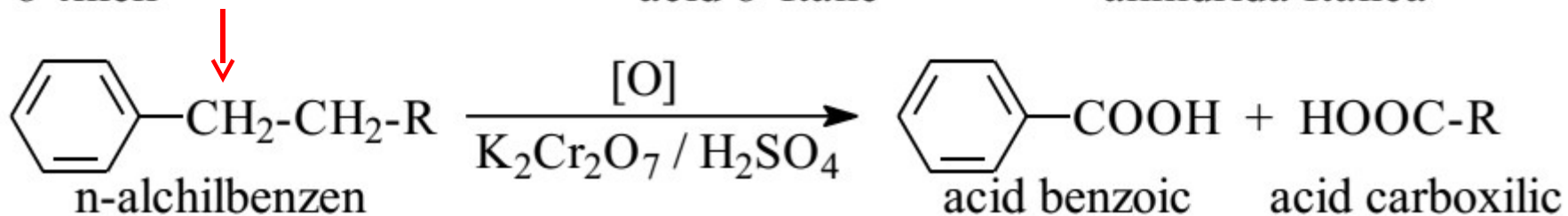
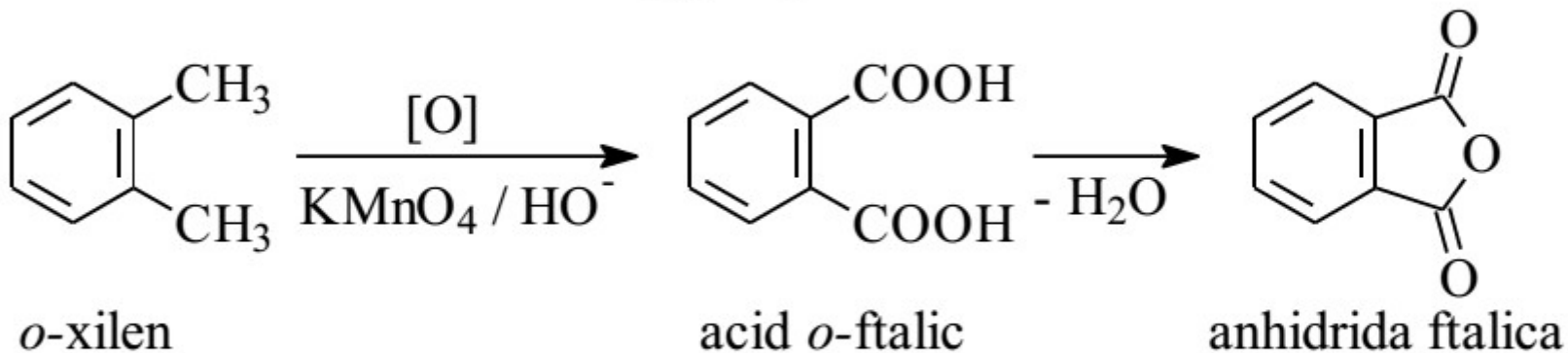
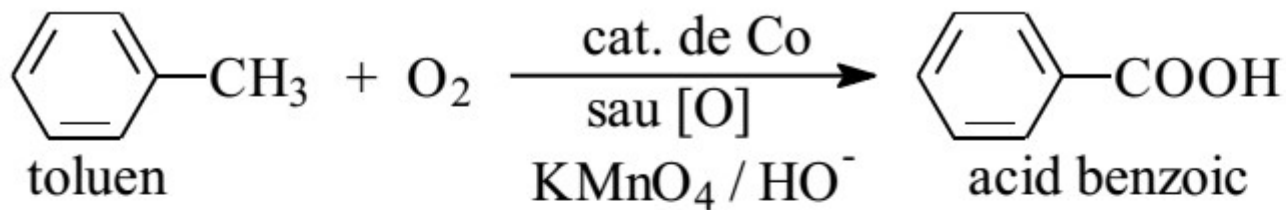


Reacții de substituții radicalice în poziția benzilică



Oxidarea hidrocarburilor aromatice la catena laterală (procedeul «cumen»)





Cu agenți oxidanți selectivi de tipul clorurii de cromil (CrOCl_2) sau dioxidului de seleniu (SeO_2), oxidarea la catena laterală poate fi condusă până la compusul carbonilic corespunzător. Astfel prin oxidarea toluenului cu clorură de cromil se obține benzaldehidă, iar prin oxidarea unui n-alchilbenzen cu dioxid de seleniu se obține alchil-fenilcetona corespunzătoare

