

**Cuprins**

I. Nomenclatura sistemelor heterociclice.....	2
I.1. Sisteme monociclice .....	2
I.1.1. Mărimea ciclului.....	2
I.1.2. Natura, numărul și poziția heteroatomilor.....	2
I.1.3. Gradul de nesaturare.....	4
I.2. Sisteme policiclice.....	5
II. Teoria stării aromatice în cazul benzenului.....	7
II.1. Structura benzenului.....	7
II.2. Interpretarea mecano cuantică a structurii benzenului.....	9
II.2.1. Interpretarea structurii benzenului prin TOM.....	9
II.2.1. Interpretarea structurii benzenului prin TLV.....	10
II.3. Aromaticitatea. Regula lui Hukel.....	11
II.3.1. Anulene.....	11
II.3.2. Compuși cu caracter aromatic. Hidrocarburi aromatice benzenoidice și nebenzenoidice.....	12

## I. Nomenclatura sistemelor heterociclice

Există o nomenclatură științifică adoptată de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) atât pentru sistemele monociclice cât și pentru sistemele policiclice.

### I.1. Sisteme monociclice

Pentru aceste sisteme nomenclatura se stabilește după mărimea ciclului; natura, numărul și poziția heteroatomilor; cât și după gradul de nesaturare.

#### I.1.1. Mărimea ciclului

Se stabilește prin silabe:

- ✓ **ir** – pentru heterocicluri cu trei membri;
- ✓ **et** - pentru heterocicluri cu patru membri;
- ✓ **ol** - pentru heterocicluri cu cinci membri;
- ✓ **in** - pentru heterocicluri cu șase membri;
- ✓ **ep** - pentru heterocicluri cu șapte membri;
- ✓ **oc** - pentru heterocicluri cu opt membri;
- ✓ **on** - pentru heterocicluri cu nouă membri;
- ✓ **ec** - pentru heterocicluri cu zece membri;

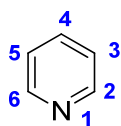
#### I.1.2. Natura, numărul și poziția heteroatomilor

a) *Natura și numărul heteroatomilor* se stabilește prin prefix:

<b>oxa</b> <b>tia</b> <b>aza</b>	pentru O pentru S pentru N	Natura heteroatomului
<b>dioxa</b> <b>ditia</b> <b>diaza</b>	2 atomi de O 2 atomi de S 2 atomi de N	Numărul heteroatomilor

Când în sistemele heterociclice se întâlnesc doi sau mai mulți heteroatomi, aceștia se citesc în următoarea ordine preferențială: O > S > N. spre exemplificare se scriu prefixele: **oxaza** – pentru un atom de O și un atom de N; **tiaza** - pentru un atom de S și un atom de N.

b) *Numerotarea ciclului*, se începe cu heteroatomul și decurge astfel încât alți heteroatomi sau substituenți să capete numărul cel mai mic. Atunci când în sistem sunt doi sau mai mulți heteroatomi, O precede S, și S precede N.



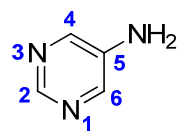
azina  
piridina



1,3-tiazol



1,3-oxazol

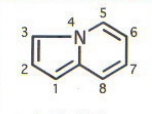
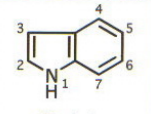
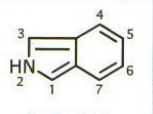
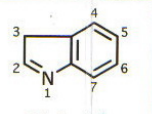
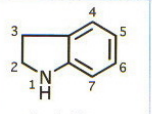
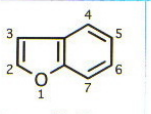
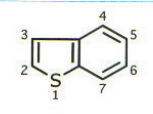
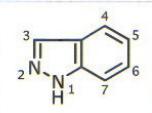
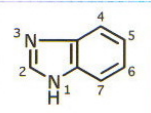
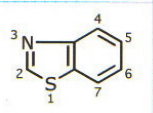
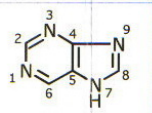
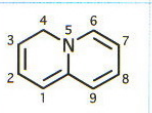
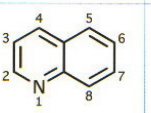
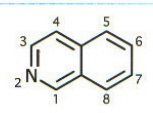
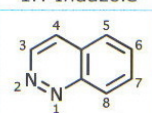
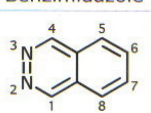
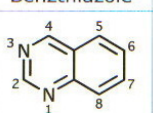
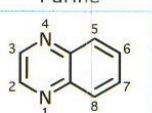
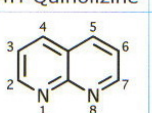
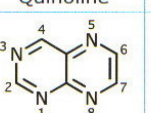
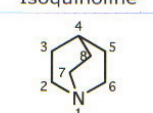
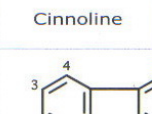
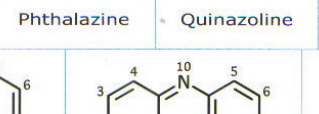
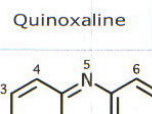
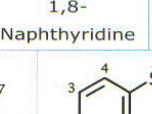
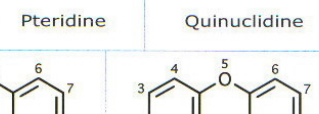
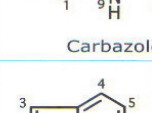
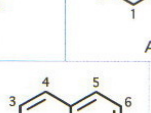
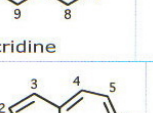
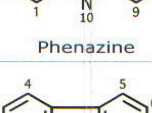
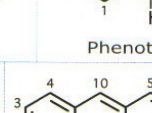
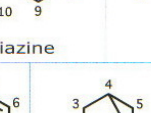
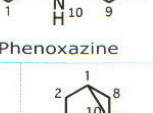


5-amino-1,3-diazina  
5-aminopirimidina

### Numbering of Single Ring Systems

Furan	Thiophene	2H-Pyrrole	Pyrrole	2-Pyrroline	3-Pyrroline	Pyrrolidine
1,3-Dioxolane	Oxazole	Thiazole	Imidazole	2-Imidazoline	Imidazolidine	Pyrazole
2-Pyrazoline	Pyrazolidine	Isoxazole	Isothiazole	1,2,3-Oxadiazole	1,2,3-Triazole	1,3,4-Thiadiazole
2H-Pyran	4H-Pyran	Pyridine	Piperidine	1,4-Dioxane	Morpholine	1,4-Dithiane
Thiomorpholine	Pyridazine	Pyrimidine	Pyrazine	Piperazine	1,3,5-Triazine	1,3,5-Trithiane

## Numbering of Multiple Ring Systems

 Indolizine	 Indole	 Isoindole	 3H-Indole	 Indoline	 Benzo[b]furan	 Benzo[b]thiophene
 1H-Indazole	 Benzimidazole	 Benzthiazole	 Purine	 4H-Quinolizine	 Quinoline	 Isoquinoline
 Cinnoline	 Phthalazine	 Quinazoline	 Quinoxaline	 1,8-Naphthyridine	 Pteridine	 Quinuclidine
 Carbazole	 Acridine		 Phenazine	 Phenothiazine	 Phenoxazine	
 Indene	 Naphthalene	 Azulene	 Fluorene	 Anthracene	 Norbornane	 Adamantane

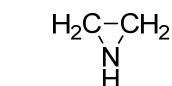
## I.1.3. Gradul de nesaturare

Se stabilește prin sufixe astfel:

Mărimea ciclului	Cicluri cu azot		Cicluri fără azot	
	Nesaturat <sup>a)</sup>	Saturat	Nesaturat	Saturat
3	<b>ir</b>	<b>irină</b>	<b>iren</b>	<b>iran</b>
4	<b>et</b>	<b>et</b>	<b>et</b>	<b>etan</b>
5	<b>ol</b>	<b>ol</b>	<b>ol</b>	<b>olan</b>
6	<b>in</b>	<b>ină</b>	<b>in</b>	<b>an</b>
7	<b>ep</b>	<b>epină</b>	<b>epin</b>	<b>epan</b>
8	<b>oc</b>	<b>ocină</b>	<b>ocin</b>	<b>ocan</b>
9	<b>on</b>	<b>onină</b>	<b>onin</b>	<b>onan</b>
10	<b>ec</b>	<b>ecină</b>	<b>ecin</b>	<b>ecan</b>

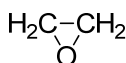
<sup>b)</sup> prefixul „**perhidro**” adăugat la denumirea compusului nesaturat <sup>a)</sup>.

Exemple în baza regulilor 1-3 sunt:



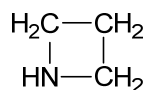
aziridina

are N    ciclu de 3 saturat



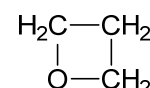
oxiran

are O    ciclu de 3 saturat fara N



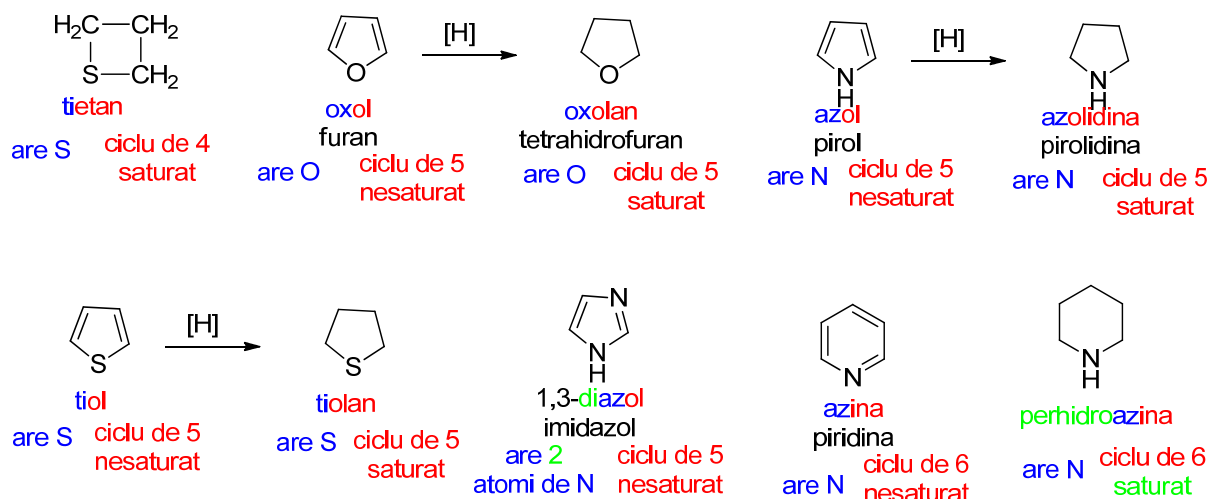
azetidina

are N    ciclu de 4 saturat



oxetan

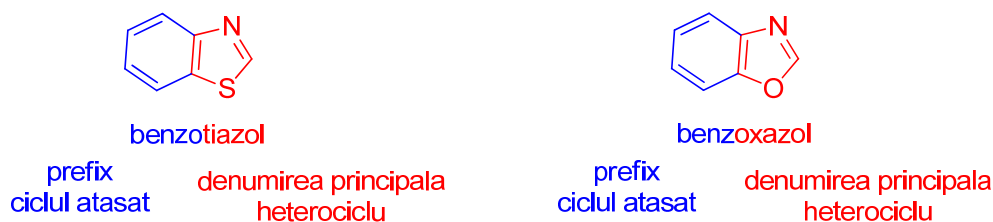
are O    ciclu de 4 saturat



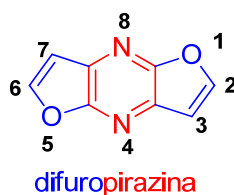
## I.2. Sisteme policiclice

Se denumesc după următoarele reguli:

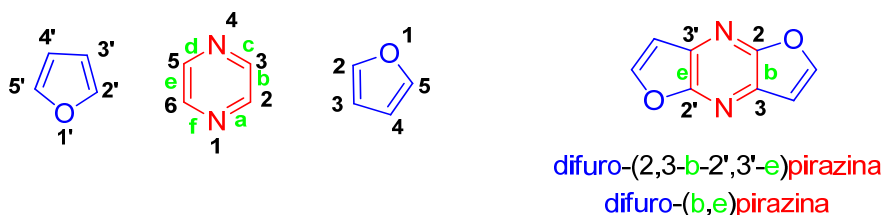
1. Numele heterociclului este considerat denumirea principală, iar cea a ciclului atașat ca prefix:



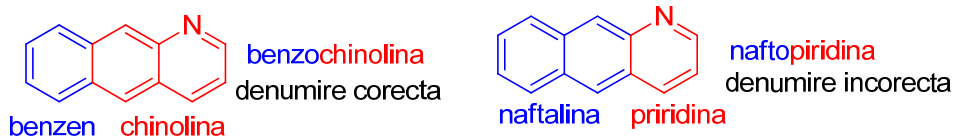
2. Când în sistem se găsesc două sau mai multe heterocicluri condensate între ele, la alegerea ciclului de bază are prioritate ciclul cu N înaintea celui cu O, iar cel cu O înaintea celui cu S. În numerotarea policiclorilor, atomul de oxigen primește cifra cea mai mică.



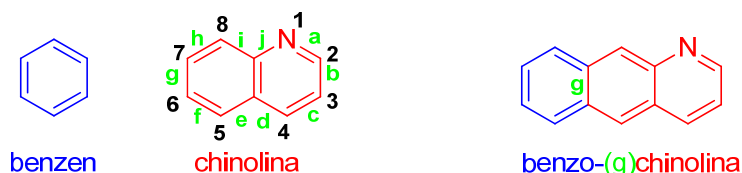
Mai corect este să se noteze laturile de joncțiunea celor 3 heterocicli. Pentru aceasta se notează laturile heterociclului de bază cu *a, b, c, d,...* începând cu legătura 1-2.



3. Are prioritate heterociclul cel mai mare și cu denumirea cea mai simplă. În exemplul de mai jos compusul se va denumi benzochinolină și nu naftopiridină:

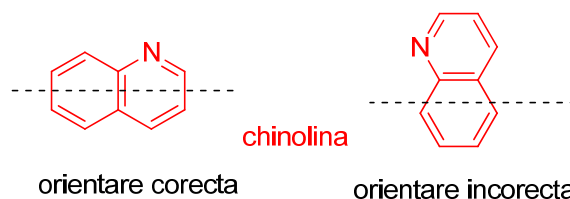


Dacă ne referim și la celelalte sisteme de notare, benzenul apare cu latura *g* a chinolinei și ea se indică în denumire:

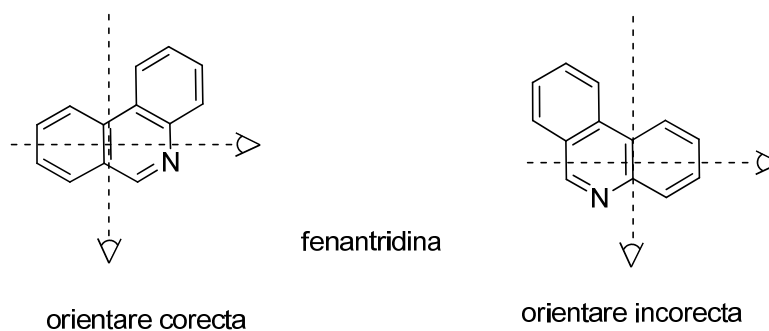


4. Numerotarea periferică a policiclorilor pentru structuri scrise cere respectarea anumitor reguli:

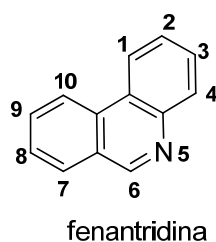
- a) Cel mai mare număr de cicluri se va alinia după axa orizontală:



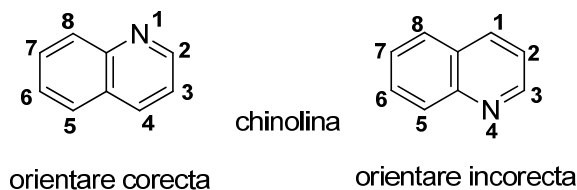
- b) Celelalte cicluri prezente în sistem vor fi orientate pe cât posibil în partea dreaptă față de axa orizontală și verticală:



- c) Numerotarea începe cu ciclul orientat spre dreapta și continuă în sensul acelor de ceasornic evitându-se joncțiunea între cicluri:



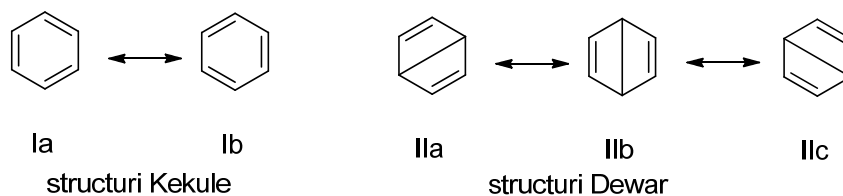
- d) Orientarea heterociclicului trebuie făcută astfel încât heteroatomul să fie notat cu numărul cel mai mic:



## II. Teoria stării aromatice în cazul benzenului

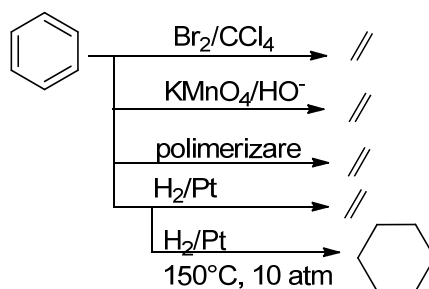
### II.1. Structura benzenului

Benzenul ( $C_6H_6$ ) a fost izolat și identificat în anul 1825 de către Faraday, dar primul pas în ceea ce privește elucidarea structurii sale a fost făcut de Kekule. În 1865 el reușește să dea prima structură apropiată de structura reală a benzenului.

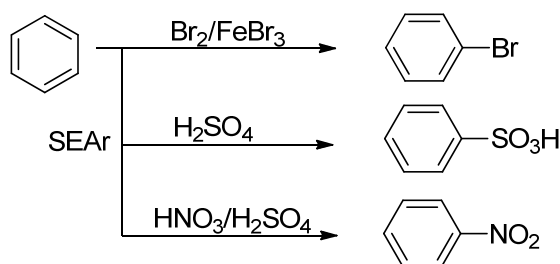


Formula propusă de Kekule deși explică corect o serie de proprietăți nu reușește să dea explicații pentru altele și în primul rând discrepanța între caracterul nesaturat al ciclohexatrienei (benzenul Kekule) propusă de el și caracterul saturat al benzenului în realitate.

- ✓ Dacă benzenul ar fi nesaturat cum prevede structura Kekule ar trebui să dea o serie de reacții caracteristice dublelor legături, în schimb el nu reacționează cu  $Br_2/CCl_4$ , nu se oxidează cu  $KMnO_4/HO^-$ , nu dă reacție de hidrogenare (decât în condiții energice), nu polimerizează.



- ✓ Benzenul reacționează cu halogenii în prezența halogenurii de fier, cu  $HNO_3$ , cu  $H_2SO_4$ , dar în loc de reacții de adiție dă reacții de substituție electrofilă.

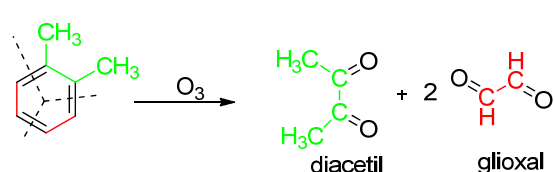
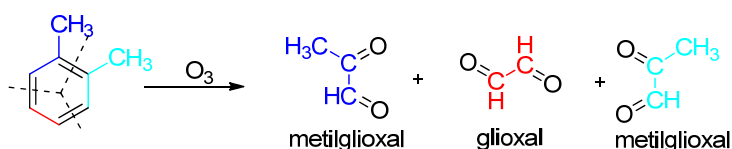


- ✓ Benzenul are un efect acidifiant asupra grupărilor funcționale: fenolii sunt mai acizi decât alcoolii; acizii aromatici mai tari decât cei alifatici, aminele aromatice sunt baze mai slabe decât cele alifatic.

- ✓ Cele 6 legături C-C din benzen sunt echivalente.

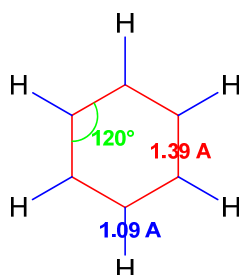
Formula lui Kekule prevede pentru derivații disubstituiți ai benzenului existența unor izomeri care nu au fost găsiți în realitate. De exemplu pentru *orto*-xilen ar trebui să existe un izomer de tipul 1,2-dimetilbenzen și unul de tipul 1,6-dimetilbenzen.

Experimental s-a dovedit că există un singur izomer.



În realitate în urma ozonolizei *o*-xilenului rezulta glioxal, metilglioxal și diacetil în raportul 3:2:1. Deci *o*-xilenul și implicit și benzenul se comporta ca și cum ar fi un amestec echimolar din cei doi izomeri

- ✓ Existența unui singur izomer a fost confirmată și prin analiza de raze X.



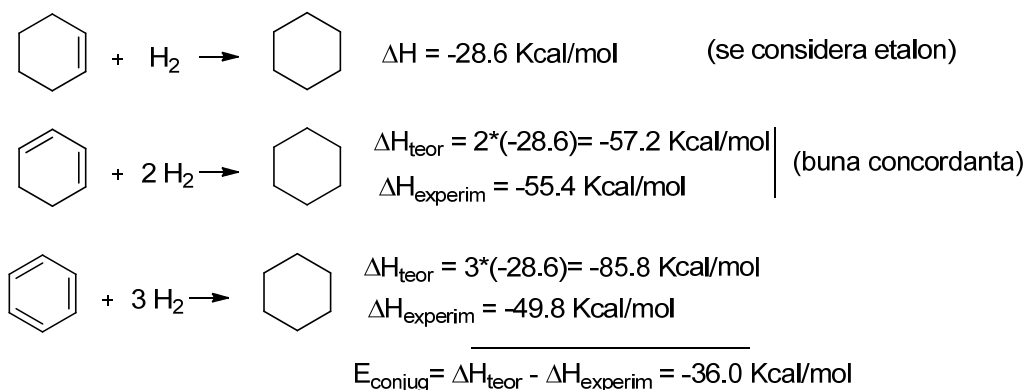
Lungimea legăturilor C-C este intermediară dublei legături și celei simple (C-C = 1.39Å). Legăturile C-H sunt toate egale între ele (C-H = 1.09Å), unghiurile de valență sunt de 120 de grade. Benzenul este un hexagon regulat cu ciclu plan.

- ✓ Benzenul se caracterizează printr-o mare stabilitate termodinamică, această stabilitate termodinamică este una din caracteristicile esențiale ce denotă caracterul aromatic.

Dacă benzenul ar fi o ciclohexatrienă (structură Kekule) ar fi trebuit să fie mult mai puțin stabil termodinamic. Stabilitatea unui compus este caracterizată prin energia de



conjugare, cu cât  $E_{\text{conjug}}$  este mai mare cu atât compusul este mai stabil.  $E_{\text{conjug}}$  se determină experimental din călduri de hidrogenare sau din călduri de ardere.



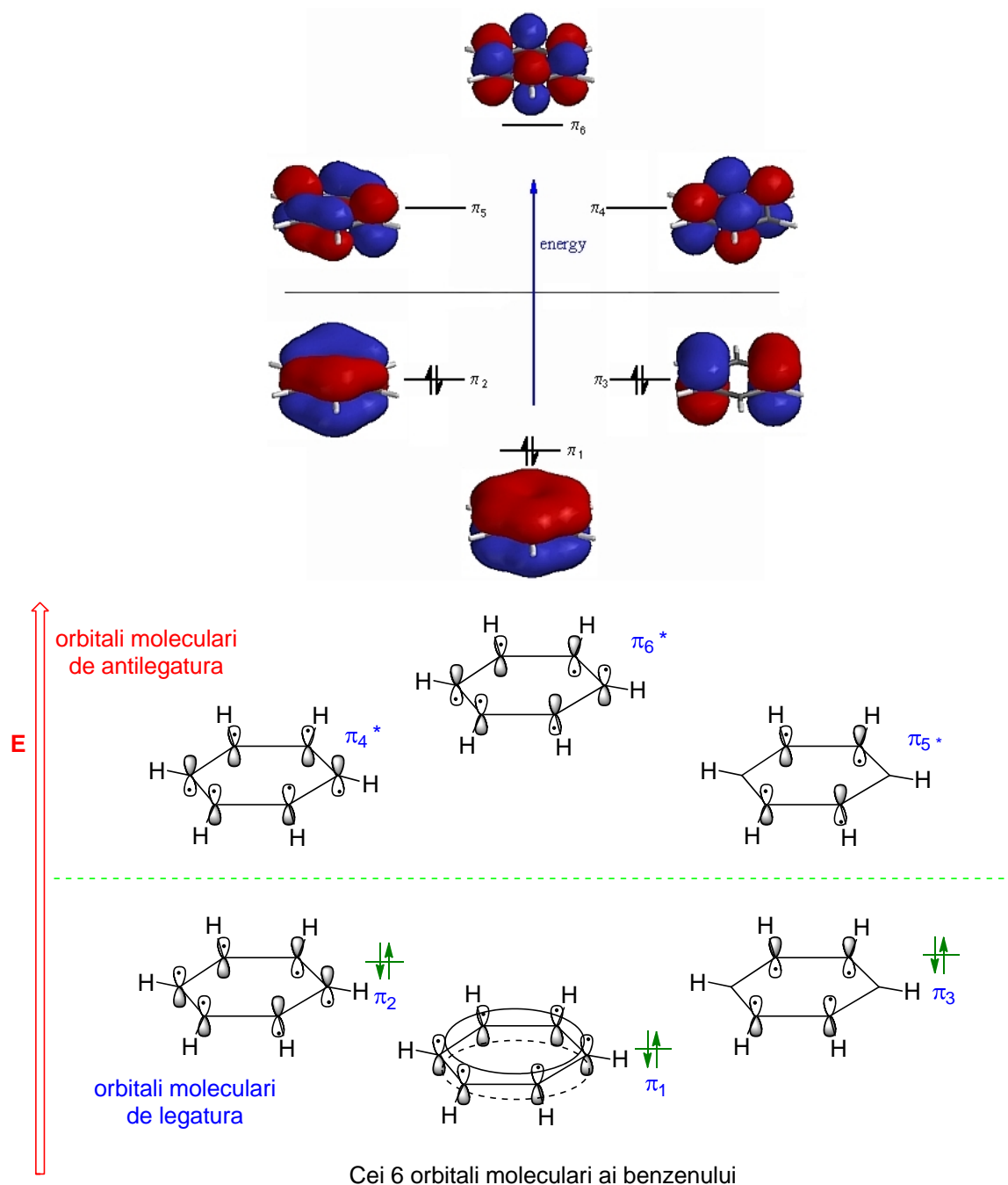
## II.2. Interpretarea mecano cuantică a structurii benzenului

Elucidarea discordanțelor între structura propusă de Kekule și proprietățile benzenului a fost realizată cu succes pe baza calculelor cuantice. Există două teorii prin intermediul cărora s-au elucidat aceste discordanțe: TOM și respectiv TLV.

### II.2.1. Interpretarea structurii benzenului prin TOM

TOM (teoria orbitalilor moleculari) a fost elaborată de Muliken (1928) și completată de Hukel (1931).

Conform teoriei cei 6 atomi de C din benzen sunt hibridizați  $sp^2$  și sunt legați între ei prin legături  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  cu lungime de 1.39 Å precum și de 6 atomi de H prin legături  $C_{sp^2}-H_s$  cu lungime 1.09 Å. Atomii de carbon sunt suficient de apropiați pentru ca să permită o acoperire (întrepătrundere) eficientă între orbitalii p rezultând astfel orbitali moleculari extinși pe ansamblul ciclului.



### II.2.1. Interpretarea structurii benzenului prin TLV

Este o metodă empirică de determinare a aromaticității ce necesită un calcul matematic foarte complicat.

Dezavantajul metodei este faptul că necesită un timp îndelungat pentru calcul.

Această metodă se utilizează cu succes la benzen. Teoria legăturilor de valență (TLV) ajunge la concluzii asemănătoare cu TOM.

### II.3. Aromaticitatea. Regula lui Hukel

În 1931 Hukel a elaborat celebra regulă care permite determinarea caracterului aromatic pentru orice sistem monociclic, regulă care îi poartă numele „Regula lui Hukel”.

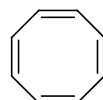
Pentru ca un sistem să fie aromatic trebuie să îndeplinească 3 condiții:

1. Ciclu plan
2. Conjugare neîntreruptă
3. Numărul electronilor p (sau p) din sistemul conjugat să poată fi scris sub forma  $4n+2$ , unde  $n=0, 1, 2, 3...$



1. Da
2. Da
3. Da,  $n=1$ ;  $4*1+2=6$

Da, este aromatic



1. Da
2. Da
3. Nu,  $n=0$ ;  $4*0+2=2$   
 $n=1$ ;  $4*1+2=6$   
 $n=2$ ;  $4*2+2=10$

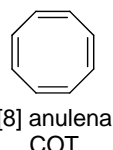
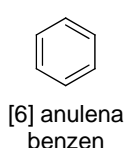
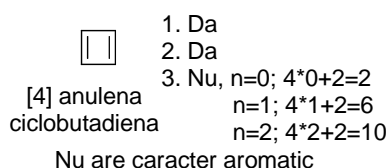
Nu este aromatic

#### II.3.1. Anulene

Sunt substanțe monociclice ce conțin în molecula lor numai legături duble alternând cu legături simple. Primele anulene cunoscute au fost benzenul și COT (ciclooctotetraena).

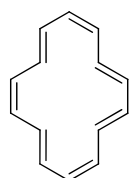
Nomenclatura: la cuvântul anulenă se adaugă ca prefix, între paranteze pătrate, numărul atomilor de carboni din moleculă.

Dezvoltarea subdomeniului anulenelor s-a realizat după 1960 de către chimistul de origine germană Franz Sondheimer. El a reușit să sintetizeze anulene cu ciclu foarte mare. S-au cercetat anulenele 14, 16, 18, 20, 22, 24.



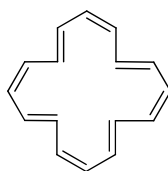
**[10] anulena** respecta regula  $4n+2$ , dar nu are caracter aromatic deoarece nu are ciclu plan

**[12] anulena** nu respecta regula  $4n+2$ , nu are caracter aromatic



[14] anulena  
Are caracter aromatic

1. Da
2. Da
3. Da,  $n=1$ ;  $4*1+2=6$   
 $n=2$ ;  $4*2+2=10$   
 $n=3$ ;  $4*3+2=14$



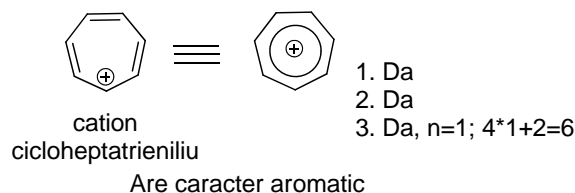
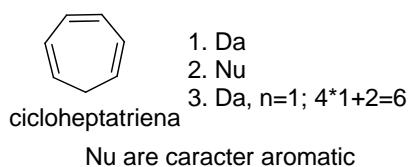
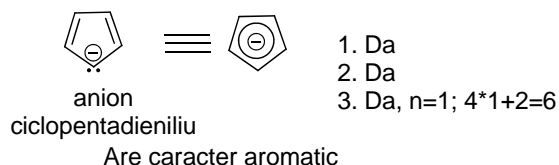
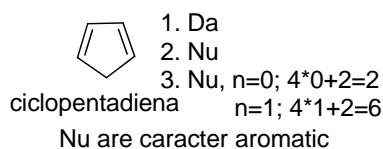
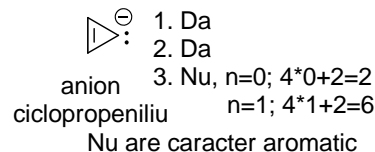
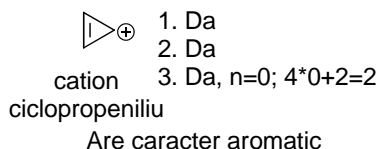
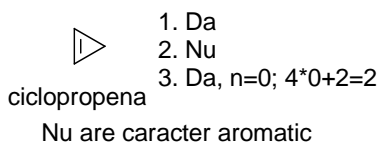
[16] anulena  
Nu are caracter aromatic

1. Da
2. Da
3. Nu,  $n=2$ ;  $4*2+2=10$   
 $n=3$ ;  $4*3+2=14$   
 $n=4$ ;  $4*4+2=18$

**14, 18, 22** - anulene aromatice

**16, 20, 24** - anulene nearomatice

### II.3.2. Compuși cu caracter aromatic. Hidrocarburi aromatice benzenoidice și nebenzenoidice



Ionii aromatici (cationi sau anioni) și anelene aromatice se denumesc ca și compuși **nebenzenoidici**. Hidrocarburile aromatice policiclice condensate se denumesc ca și compuși **benzenoidici**.

