

CURS VII

I.1.3. HIDROCARBURI ALIFATICE NESATURATE – ALCHENE 1

I.1.3.1. Nomenclatura 1

I.1.3.2. Structura, stereochimia si stabilitatea 1

I.1.3.3. Metode de obtinere a alchenelor 2

I.1.3.3.1. Prin reactii de eliminare (simbol E) 2

I.1.3.3.1.1. Dehidrohalogenarea compusilor halogenati: „Alchene Zaitsev” 3

I.1.3.3.1.2. Deshidratarea alcoolilor. Mecanism E-1 in mediu acid. „Alchene Zaitsev” 7

I.1.3.3.1.3. Dehalogenarea unor compusi dihalogenati vicinali 9

I.1.3.3.1.4. Degradarea Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu (E-2). „Alchene Hofmann” 9

I.1.3.3.1.5. Sinteza Wittig 10

I.1.3.3.1.6. Reducerea partiala a alchinelor. Diastereoselectivitatea *cis vs. trans* 10

I.1.3.4. Proprietati fizice si spectrale 11

I.1.3.5. Reactivitatea alchenelor 12

I.1.3.5.1. Reactii de aditie la dubla legatura $>C=C<$ 12

I.1.3.5.1.1. Hidrogenarea 12

I.1.3.5.1.2. Reactii de aditie electrofila la dubla legatura $>C=C<$ din alchene (A.E.) 13

I.1.3.5.1.2.1. Halogenii ca electrofili 13

I.1.3.5.1.2.2. Protonul ca electrofil 16

I.1.3.5.1.2.3. Borul ca electrofil 19

I.1.3.5.1.2.4. Mercurul ca electrofil 20

I.1.3.5.1.2.5. Electrofilii cu carbon 21

I.1.3.5.1.3. Reactii de aditie radicalica la dubla legatura $>C=C<$ din alchene (A.R.) 24

I.1.3.5.2. Reactii de substitutie radicalica (S.R.) in pozitia alilica 27

I.1.3.5.3. Reactii de oxidare ale alchenelor 28

I.1.3.5.3.1. Reactii de oxidare cu scindarea legaturii π 30

I.1.3.5.3.1.1. Epoxidarea 28

I.1.3.5.3.1.2. Oxidarea cu permanganat de potasiu in mediu slab alcalin 30

I.1.3.5.3.2. Reactii de oxidare cu scindarea dublei legaturi $>C=C<$ din alchene 30

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

I.1.3. HIDROCARBURI ALIFATICE NESATURATE – ALCHENE

Definitie: hidrocarburi nesaturate aciclice care contin 1 (una) legatura dubla $>C=C<$ avand formula generala C_nH_{2n} si N.E. = 1. Sunt izomere cu cicloalcanii. Analogii ciclici, cicloalchenele, au N.E. = 2 si sunt izomere cu alchinele.

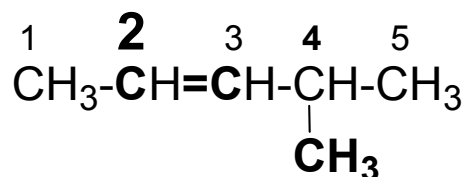
I.1.3.1. Nomenclatura

Consta din inlocuirea sufixului *an* (din denumira alcanului cu acelasi numar de atomi de carbon) cu sufixul *ena* (eng. *ene*).

Incepand cu alchenele C_4 , trebuie indicata si **pozitia dublei legaturi**: indicarea **pozitiei acesteia are prioritate** fata de **orice alt radical hidrocarbonat prezent**.

EXEMPLE:

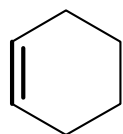
aciclice



4-Metil-2-pentena

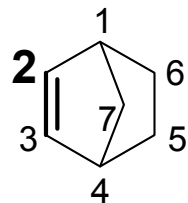
4-Metilpent-2-ena

ciclice



Ciclohexena

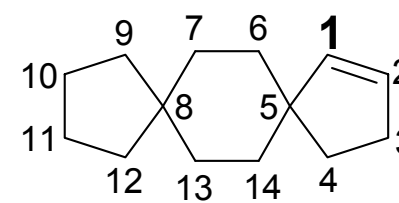
policiclice



Biciclo[2.2.1]-2-heptena

Biciclo[2.2.1]hept-2-ena

spiranice



Dispiro[4.2.4.2]tetradec-1-ena

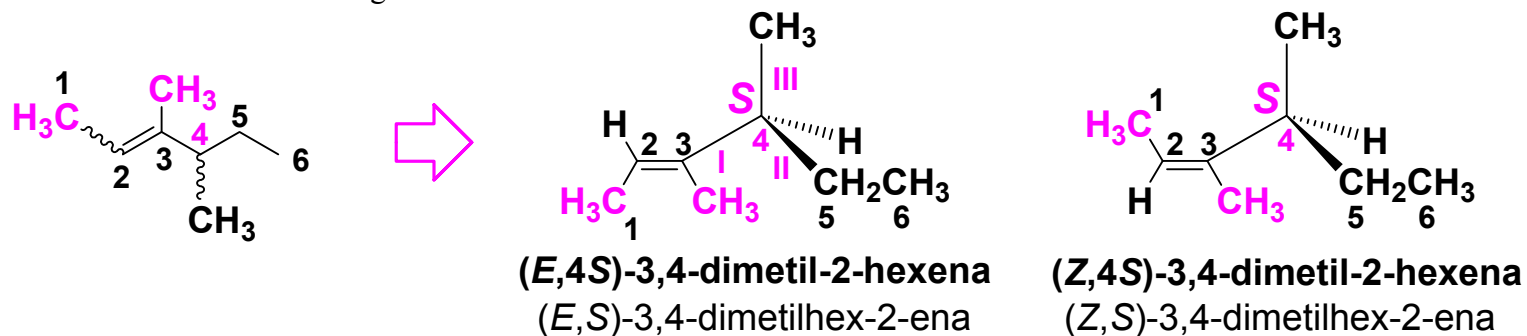
I.1.3.2. Structura, stereochimia si stabilitatea

Hibridizarea atomilor de carbon care formeaza dubla legatura este sp^2 (trigonală) drept care **molecula unei alchene este plana in zona dublei legaturi** ($d_{C=C} = 1.34 \text{ \AA}$ iar unghiul de valenta $H-C_{sp^2}-H$ cca. 120° , Curs 1, Curs 2).

Libera rotatie in jurul legaturii duble fiind blocata, faptul determina existenta, in unele cazuri, a **diastereo(izo)meriei configurationale E/Z** (Curs 3).

Prezinta hiperconjugare $\sigma \rightarrow \pi^*$ in cazul legaturilor σ adiacente legaturii duble (Curs 2).

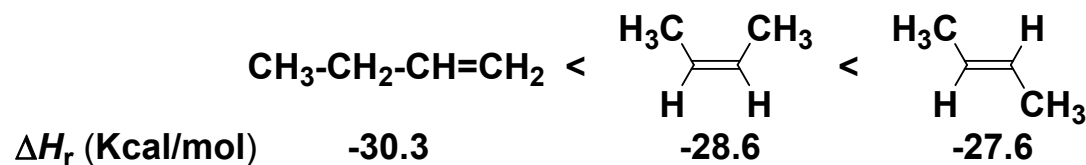
Unele alchene prezinta **enantiomerie configurationala**, pe langa **diastereo(izo)meria configurationala**.



Stabilitatea termodinamica a alchenelor:

Cu cat o alchena contine o dubla legatura mai substituita cu radicali alchil (R), ea este mai stabila; diastereo(izo)merii TRANS sunt mai stabili termodinamic decat cei CIS.

Faptul se demonstreaza comparand caldurile de hidrogenare la formarea alcanului corespunzator: **cu cat hidrogenarea este mai slab exoterma, alchena de provenienta este mai stabila.**



creste stabilitatea ca structura nesaturata

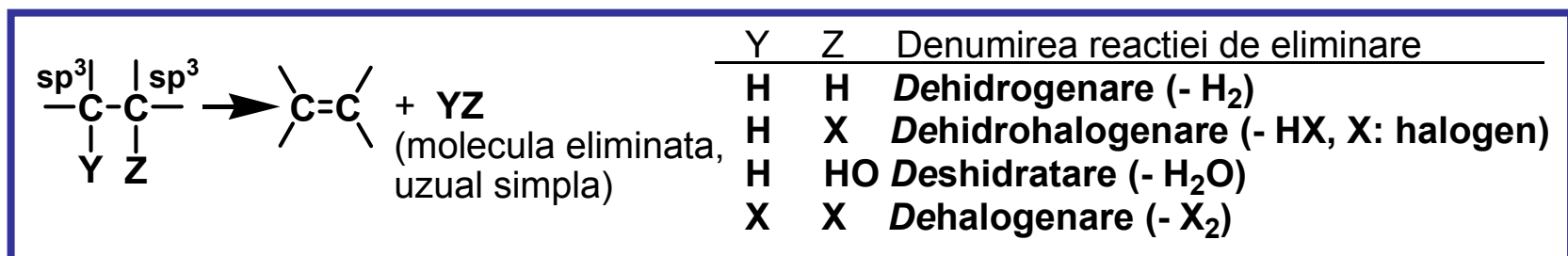
creste numarul de substituenti alchil (R) cu efect electronospingator (+I_R)

I.1.3.3. Metode de obtinere a alchenelor

I.1.3.3.1. Prin reactii de eliminare (simbol E)

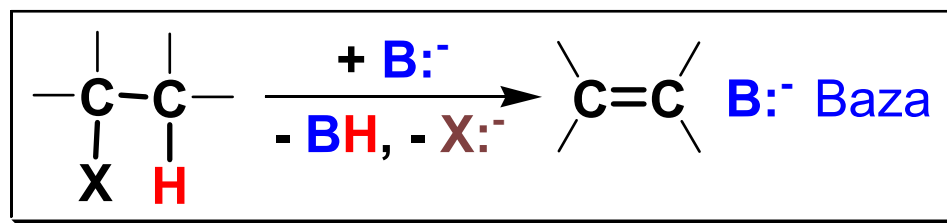
Eliminarile sunt procese in urma carora se formeaza un compus organic cu legaturi multiple (omogene sau heterogene, Curs 1) pornind de la un compus organic cu un grad de saturare mai mare.

In cazul particular al prepararii alchenelor, reactiile sunt de forma:



I.1.3.3.1.1. Dehidrohalogenarea compusilor halogenati: „Alchene Zaitev”

Are loc in mediu bazic conform reactiei generale si criteriilor generale de fezabilitate de mai jos:

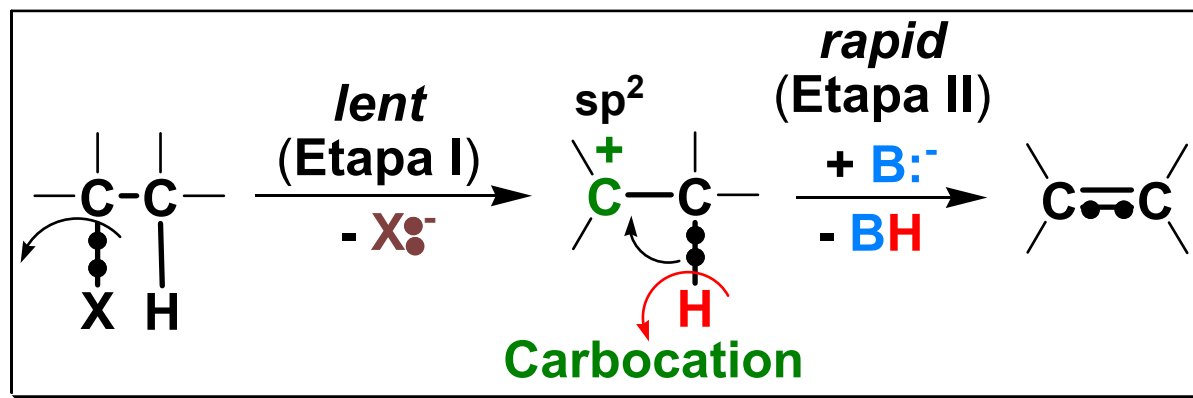


Indiferent de tipul de mecanism, **reactia este favorizata de 2 (doi) factori:**

- Tipul de atom de carbon** purtator al halogenului C-X : **primar < secundar < tertiar** (↗ creste reactivitatea ↗)
- Energia de legatura E_{Csp³-X}**: C-F (~110) > C-Cl (~80) > C-Br (~70) > C-I (~60 Kcal/mol)
(↗ creste reactivitatea odata cu scaderea energiei de legatura ↘)

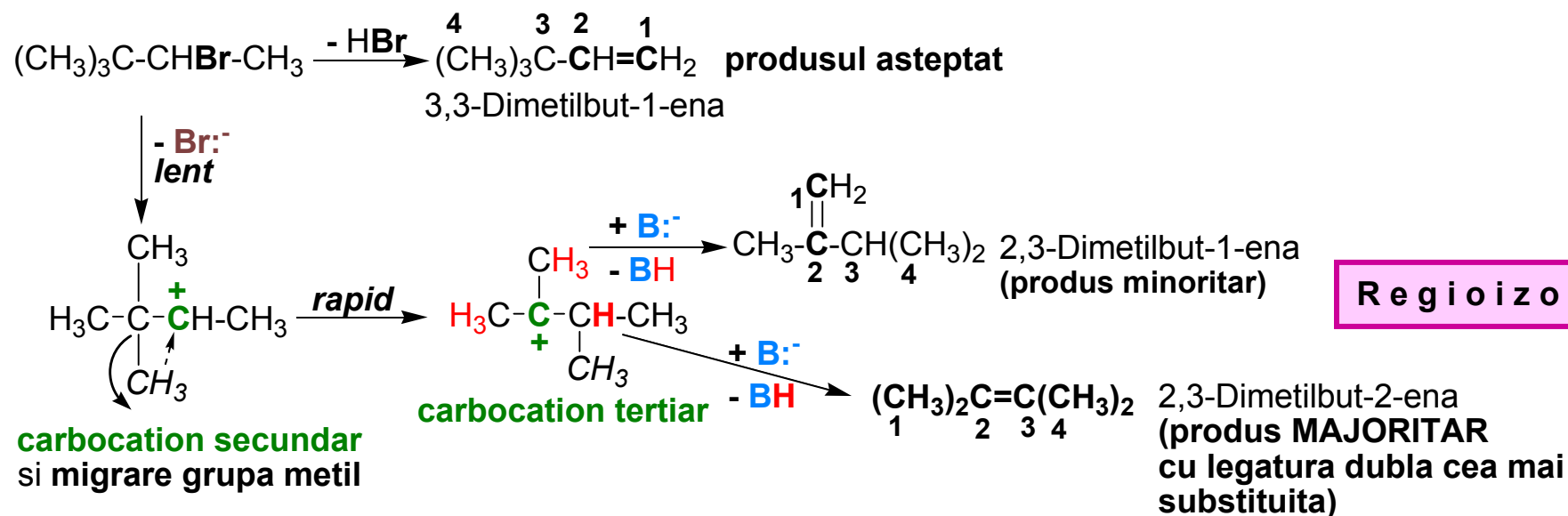
A) MECANISMUL PRIN ELIMINARE UNIMOLECULARA (A S I N C R O N A, simbol E-1)

Are loc in 2 (doua) etape succesive si distincte, dupa schema generala:



Caracteristici esentiale:

- i) cinetica este de **ordinul I**, $v = k[RX]$: in **etapa lenta**, **determinanta de viteza**, este implicata o **singura specie**, molecula compusului **halogenat RX**.
- ii) **mecanismul si fezabilitatea** reactiei sunt **favorizate** atunci cand:
- **baza utilizata $B:^-$** este **slaba** (e.g. carbonati alcalini. Na_2CO_3 , K_2CO_3); daca este o **baza tare** ($NaOH$, KOH), este necesar ca ea sa fie **diluata**.
 - **carbocationul** intermediar format este **tertiar** sau **secundar**.
- iii) in general, **reactia nu este unitara**, datorita **izomerizarii** intermediarului carbocationic (Curs 6).

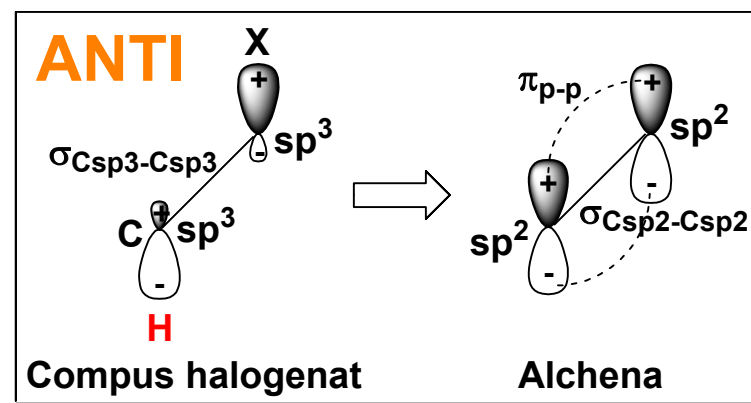
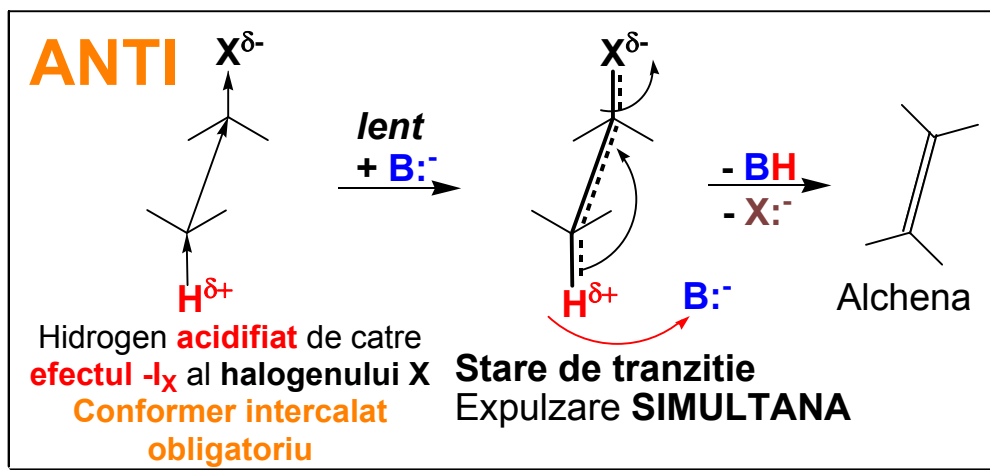


Observa ! In acest exemplu, reactia de eliminare E-1 este **partial regioselectiva** in raport cu **localizarea legaturii duble** in alchenele formate.

B) MECANISMUL PRIN ELIMINARE DIMOLECULARA (S I N C R O N A simbol E-2)**Caracteristici esentiale:**

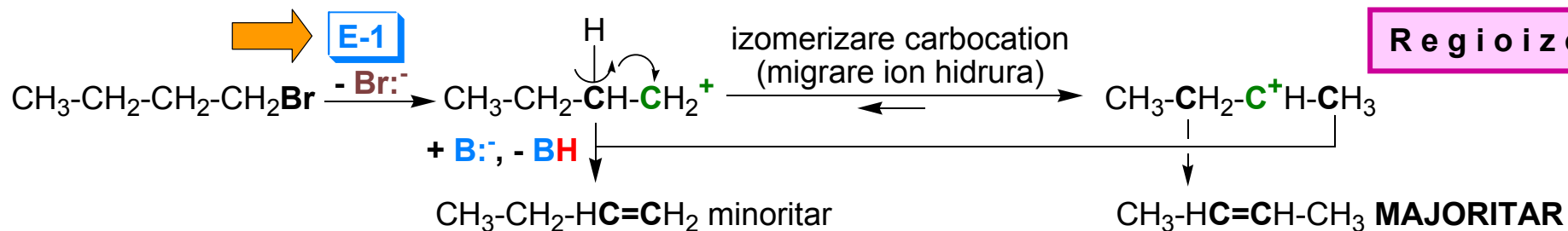
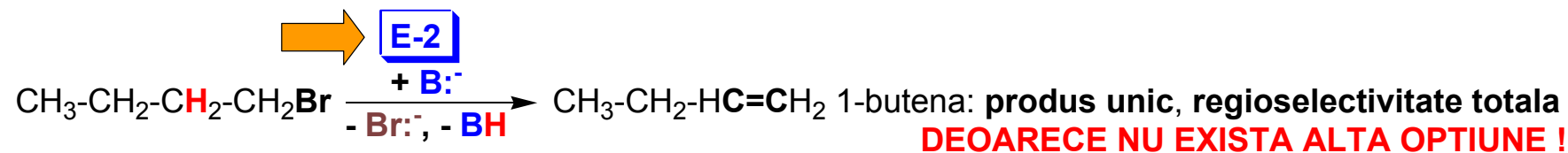
- i) cinetica este de **ordinul II**, $v = k [B:^-][RX]$, deoarece in **etapa lenta** sunt implicate **simultan** doua specii moleculare.
- ii) **mecanismul si fezabilitatea** reactiei sunt **favorizate** atunci cand:
- **baza utilizata $B:^-$** este **tare** si **concentrata** (e.g. $NaOH$, KOH , etc.).

- este indeplinita **conditia stereoelectronica fundamentala**: in starea de tranzitie, atomul de hidrogen si halogenul trebuie sa se gaseasca intr-o **conformatie antiintercalata** (*antiperiplanara*, *anticoplanara*, Curs 3) deoarece numai astfel este posibila **expulzarea sincrona** (simultana) a celor doi ioni: **protonul** si **anionul de halogenura**.

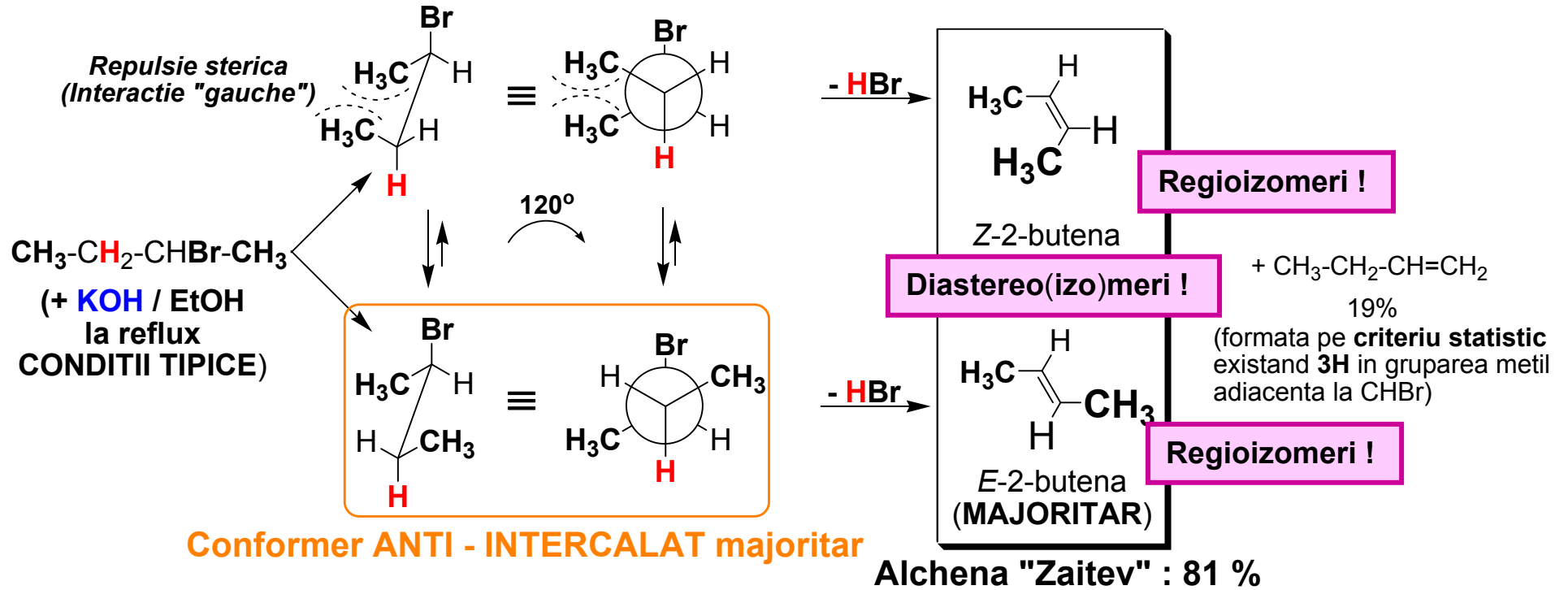


Regula lui Zaitsev (Saytzeff)

In cazul **eliminarilor E-2** asupra compusilor halogenati, se formeaza **preferential alchena cu legatura dubla cea mai saraca in hidrogen (cea mai substituita)** deoarece **starea de tranzitie este, din punct de vedere electronic, mai asemanatoare cu alchena decat cu materia prima asadar stabilizata de substituentii donori de electroni la dubla legatura in curs de formare.**

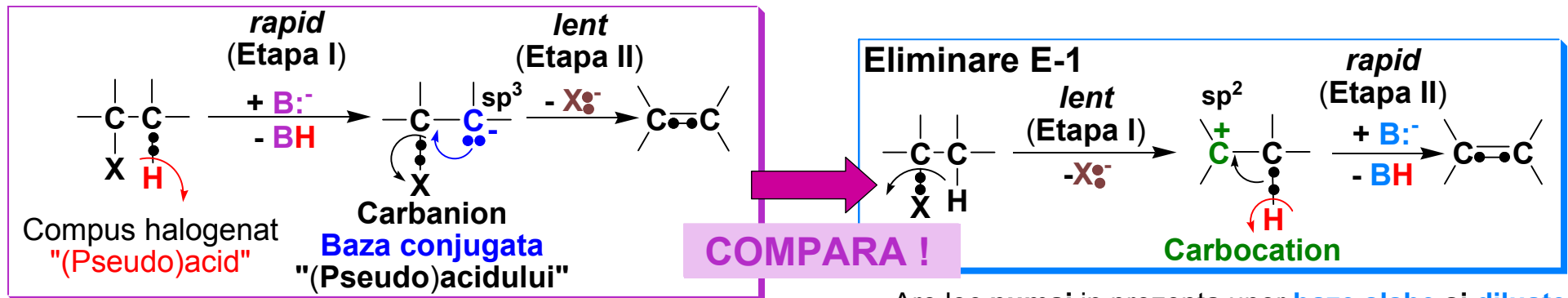


Exemplu:



C) MECANISMUL PRIN ELIMINARE MONOMOLECULARA DIN BAZA CONJUGATA (A S I N C R O N A simbol E-1cB)

Are loc in doua etape succesive si distincte, dupa schema generala (detalii, Curs 9):

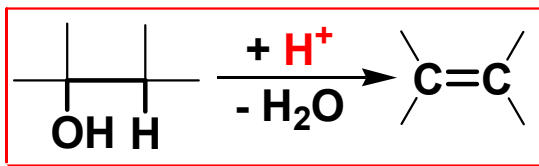


Are loc numai in prezenta unor baze slabe si diluate.

Are loc numai in prezenta unor baze mai tari ca ionul OH^- (asadar mediu neapos, anhidru): NH_2^- (amiduri), H^- (hidruri) alcaline, etc.

I.1.3.3.1.2. Deshidratarea alcoolilor. Mecanism E-1 in mediu acid. „Alchene Zaitsev”

Are loc in mediu acid dupa schema generala:



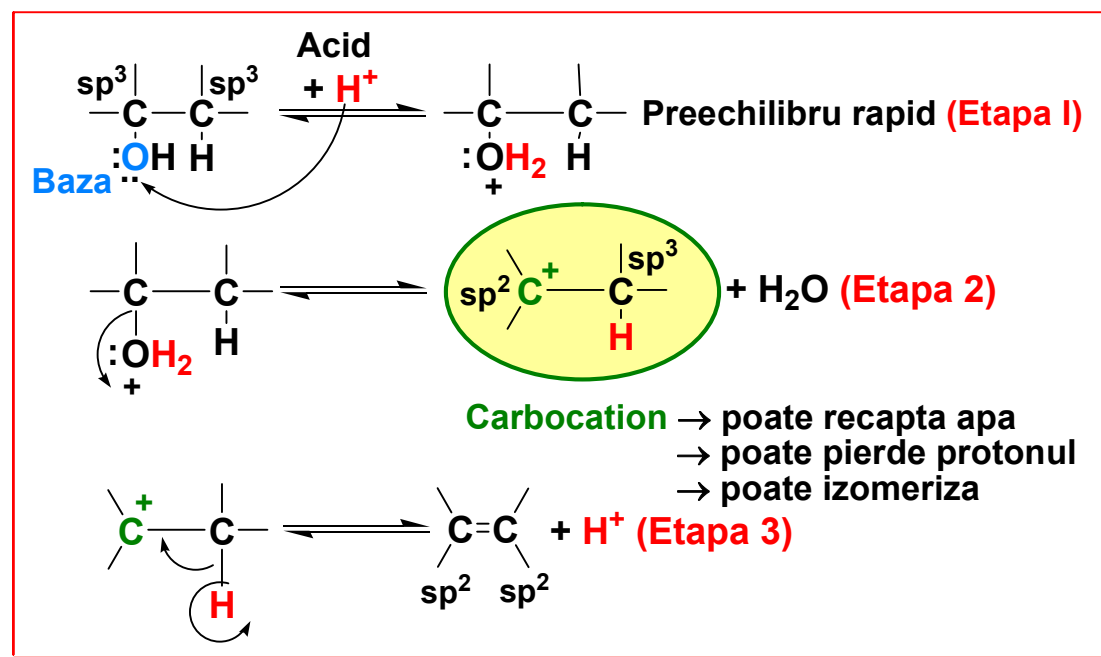
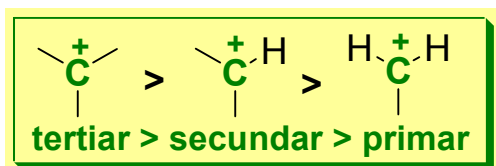
Condițiile de reactie sunt **catalitic-acide**: *cataliza omogena* (H_2SO_4 , H_3PO_4 20 – 170 °C) sau *cataliza heterogena* (Al_2O_3 , in faza de vapori la 300 – 400 °C).

Mecanismul deshidratarii este **E-1** dar in **cataliza acida**. Este un **PROCES REVERSIBIL**:

La temperatura inalta si H_2SO_4 conc. /catalitic
DESHIDRATARE: alcool → alchena

La temperatura joasa si H_2SO_4 apos / catalitic
HIDRATARE: alchena → alcool

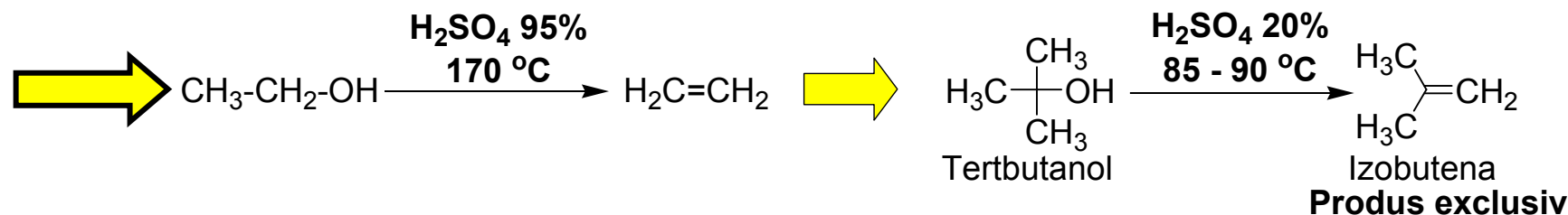
Reactivitatea alcoolilor scade exact in sensul in care scade stabilitatea carbocationilor rezultati intermediar (**Etapa 2**)



Deshidratările alcoolilor au loc dupa **regula lui Zaitsev**: se formeaza majoritar alchena cea mai stabila, cu legatura dubla cea mai substituata (adica cea mai saraca in hidrogen, **Etapele 2, 3**).

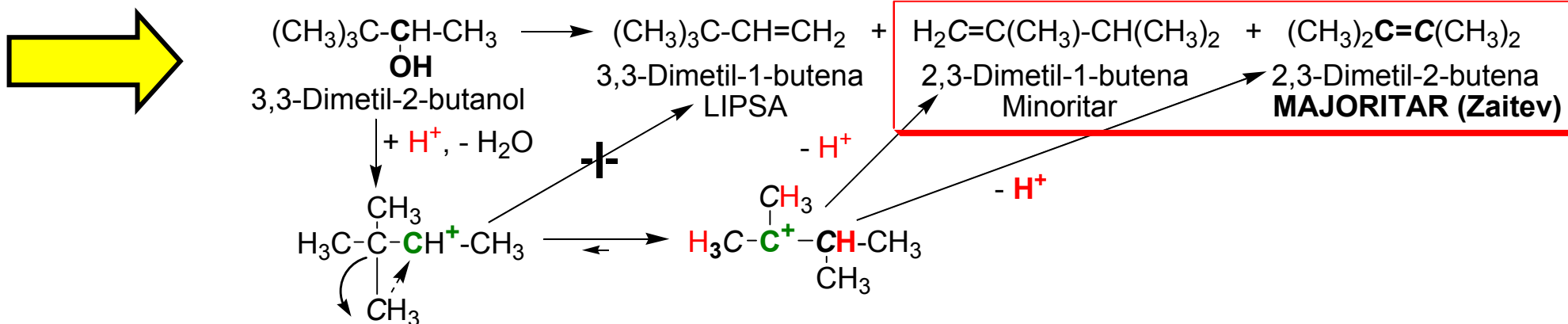
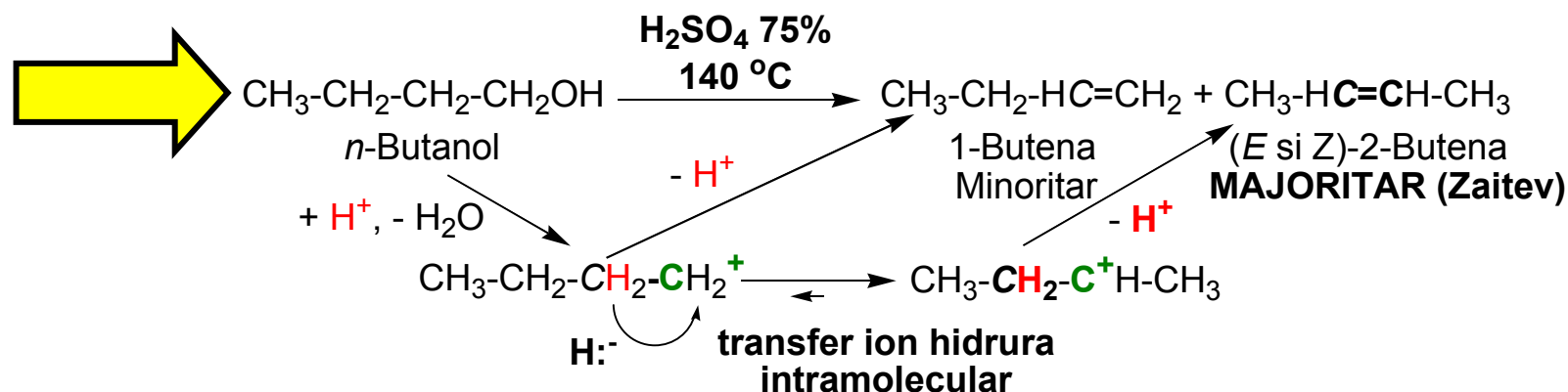
EXEMPLE:

Regioselectivitati totale doar la formarea legaturilor duble unde nu exista alta optiune:

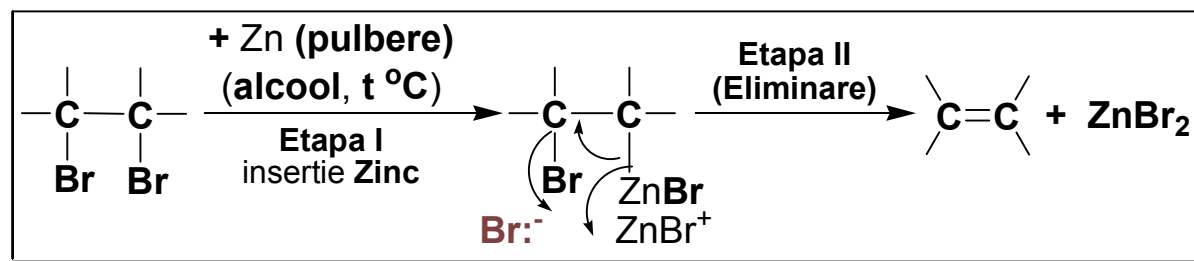


Regioselectivitati partiale la formarea legaturii duble:

Deshidratare cu izomerizarea partiala (sau chiar completa) a carbocationului intermediar (primar → secundar) ca si in cazul compusilor halogenati, prin acelasi mecanism E-1:



I.1.3.3.1.3. Dehalogenarea unor compusi dihalogenati vicinali



Aplicabila mai ales compusilor dibromurati vicinali, bromul fiind mai putin electronegativ si mai polarizabil.

I.1.3.3.1.4. Degradarea Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu (E-2). „Alchene Hofmann”

Metoda predilecta de preparare a alchenelor cu dubla legatura terminala (la capatul lantului carbocatener).

Decurge prin Mecanism E-2.

Atomii de hidrogen sunt:

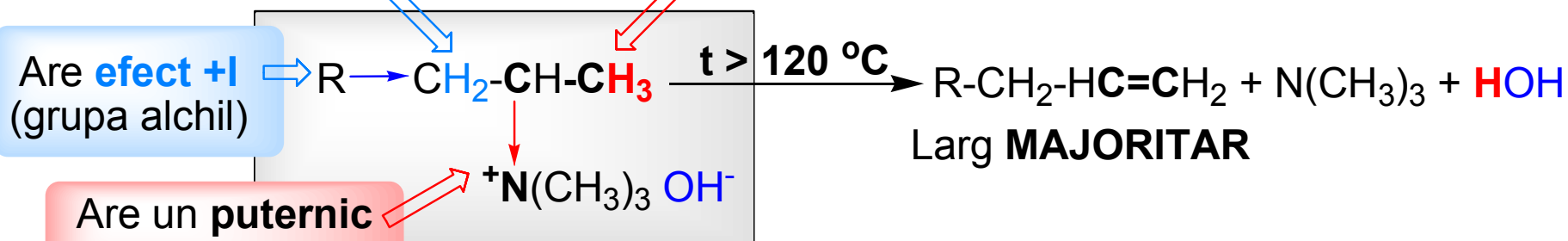
- i) in ambianta incarcata steric
- ii) slab acidifiati de **efectul $-I_{N^+}$**

Atomii de hidrogen sunt:

- i) in ambianta degajata steric
- ii) cei mai acidifiati de **efectul $-I_{N^+}$**

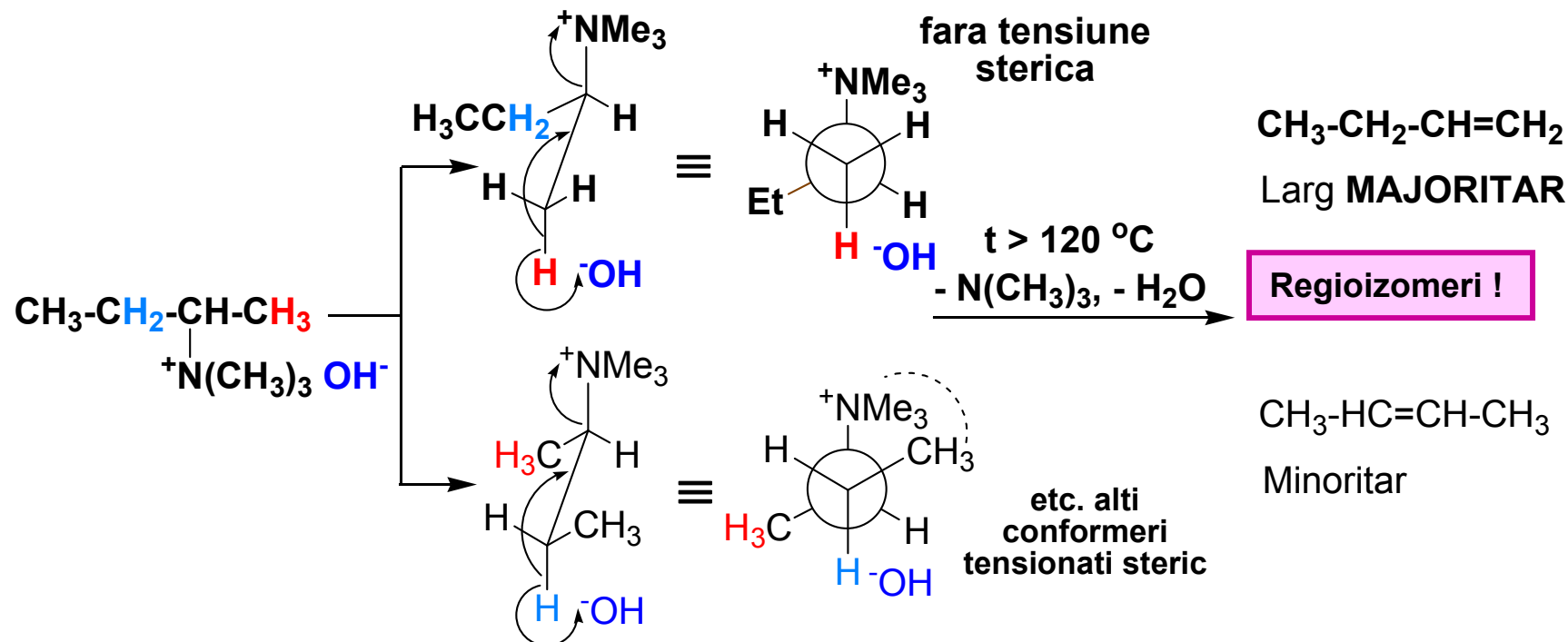
Are **efect +I**
(grupa alchil)

Are un puternic
efect -I datorat N^+



RETINE !

Restul cationic $^+\text{N}(\text{Me})_3$ are un **efect -I** mult mai important decat halogenii (Cl, Br, I) si activarea acidifianta pe care o provoaca asupra atomilor de hidrogen vicinali este *semnificativ diferentiata*.



Regioselectivitatea observata (o p u s a Regulei lui Zaitsev) se bazeaza pe:

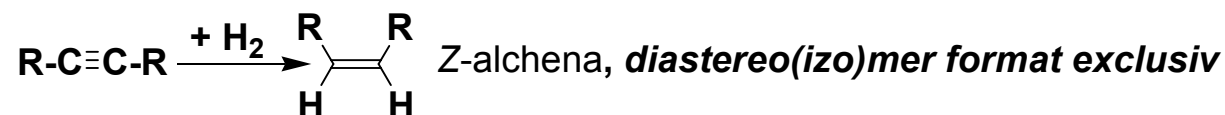
- activarea acidifianta diferita asupra celor doua tipuri de hidrogeni din vecinatatea gruparii $\text{N}^+(\text{Me})_3$.
- volumul mare* al grupei $\text{N}^+(\text{Me})_3$ care impune o stare de tranzitie tipica eliminarilor E-2: *cat mai degajata steric*.

I.1.3.3.1.5. Sinteza Wittig

Vezi compusi carbonilici (Curs 12).

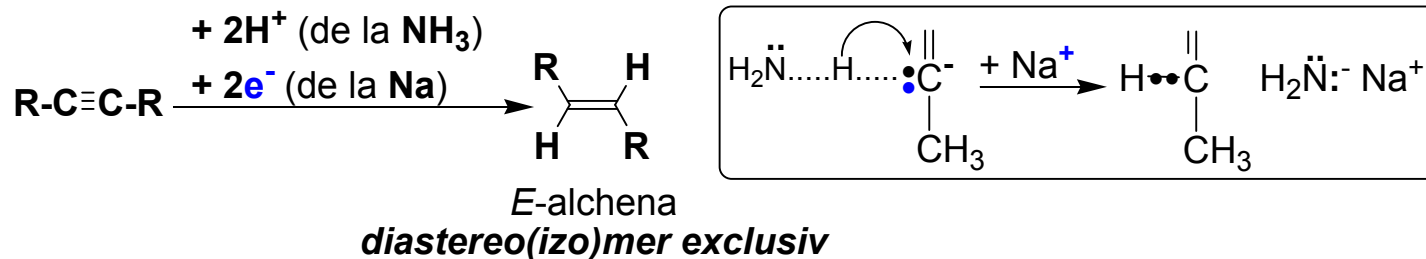
I.1.3.3.1.6. Reducerea partiala a alchinelor. Diastereoselectivitatea *cis vs. trans*

A) Prin hidrogenare catalitica: $\text{H}_2(\text{g}) / \text{Pd} + \text{Pb}^{2+}$ (*catalizator Lindlar*)

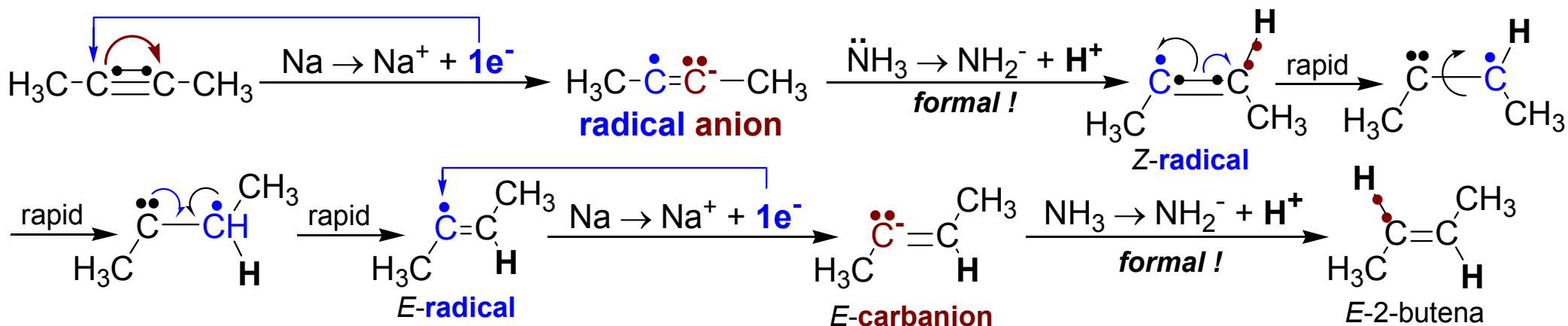


Sinteza total (100%) diastereoselectiva deoarece conduce la obtinerea unui singur diastereo(izo)mer din cei doi posibili (e.g., aici *E*-alchena este absenta in amestecul de reactie); sinonim: „diastereoselectivitate *cis*”

B) Prin reducere cu sodiu metalic in amoniac lichid (cca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ cu hidrogen „in stare nascanda: *status nascendi*”)



Mecanism ionic:



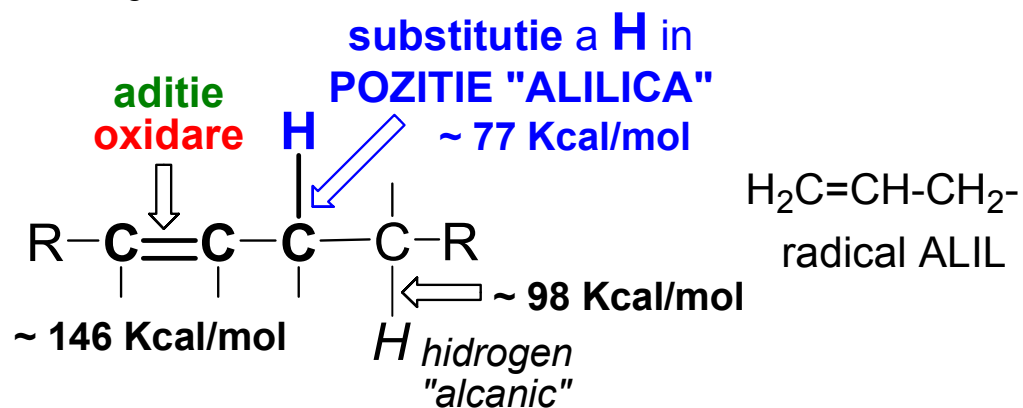
Sinteza total (100%) diastereoselectiva deoarece conduce la obtinerea **unui singur diastereo(izo)mer** din cei doi posibili (e.g., aici *Z*-alchena este absentă in amestecul de reactie); sinonim: „diastereoselectivitate *trans*”

I.1.3.4. Proprietati fizice si spectrale

- sunt usor solubile in solventi organici si, oarecum, mai solubile in apa decat alcanii.
- in cazul existentei **diastereo(izo)meriei configurationale cis/trans**, diastereoizomerii **CIS** (cu moment dipol $\mu \neq 0$! Curs 2, Curs 3) au puncte de fierbere si de topire mai mari decat cei **TRANS** ($\mu = 0$!).
- caracteristici spectrale, vezi Curs 4 – 6.

I.1.3.5. Reactivitatea alchenelor

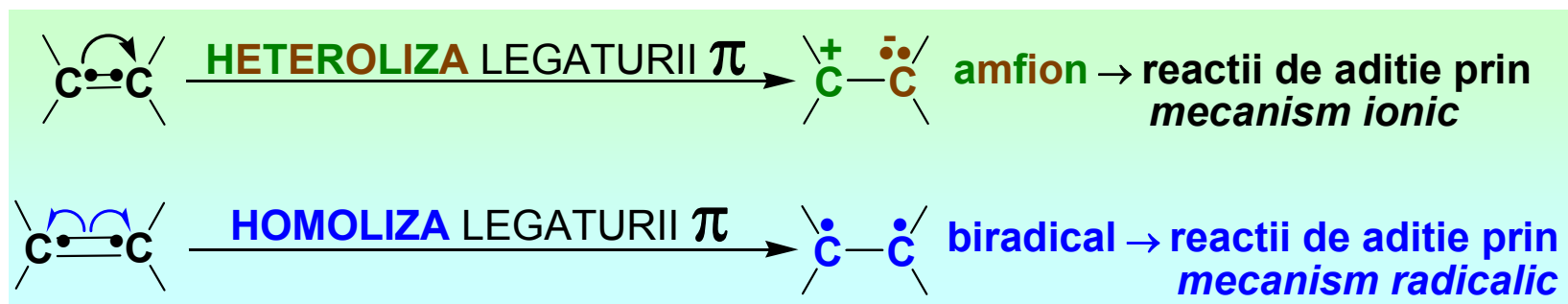
Zonele de reactivitate ale alchenelor pot fi anticipate in functie de energiile de legatura:



I.1.3.5.1. Reactii de aditie la dubla legatura >C=C<

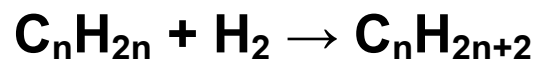
Notiuni fundamentale

Deoarece electronii π din dubla legatura >C=C< au nivel energetic mai ridicat decat cei σ (Curs 1), ei sunt „mai mobili” determinand direct reactivitatea alchenelor in reactiile de aditie:



I.1.3.5.1.1. Hidrogenarea

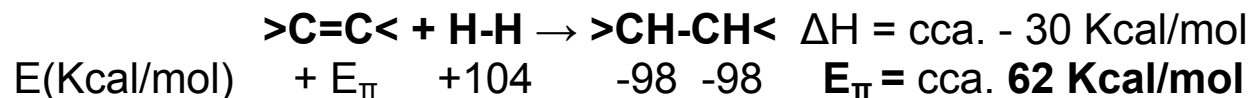
Metoda de obtinere a alcanilor cu acelasi numar de atomi de carbon in molecula, pornind de la alchene.



Caracteristici:

- i) sunt reactii cu **randament cantitativ (100%)**.
- ii) nu au loc decat in conditii de **cataliza heterogena**: hidrogen gazos si catalizatori fin divizati Ni, Pt, Pd pe suport **solid**, (uzual C), sub (slaba) presiune, la cald sau la temperatura camerei.

iii) sunt **reactii exoterme** si, **in conditii precise de determinare**, permit estimarea **energiei de legatura π** (si numai a acesteia) din alchene, utilizand valorile **celorlalte energii de legatura cunoscute**.



I.1.3.5.1.2. Reactii de aditie electrofila la dubla legatura $>\text{C}=\text{C}<$ din alchene (A.E.)

Notiunea de **REACTANTI (AGENTI) ELECTROFILI: simbol E^+**

Ioni cu sarcina pozitiva (cationi ai nemetalelor si ai unor metale), grupe de atomi cu sarcina pozitiva si molecule neutre continand un atom cu deficit de electroni care, intr-o ambianta de reactie, manifesta afinitate fata de centre de reactie (atomi) cu sarcina negativa sau cu densitate de electroni marita (nucleofili, Nu^- sau Nu : detalii Curs 8).

Ioni cu sarcina pozitiva: H^+ , X^+ (Cl^+ , Br^+ , I^+), Ag^+ , Hg^{2+} etc.

Grupe de atomi cu sarcina pozitiva: R^+ ($-\text{C}^+<$, **carbocationi**), $^+\text{N}=\text{O}$, $\text{O}=\text{N}^+=\text{O}$, $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ etc.

Molecule neutre al caror atom central are deficit de electroni:



I.1.3.5.1.2.1. HALOGENII CA ELECTROFILI

A) REACTII DE ADITIE ELECTROFILA CU HALOGEN MOLECULAR

Reactii de utilitate sintetica numai in cazul utilizarii **clorului si bromului**, ca surse de **electrofili**; **fluorul este prea reactiv** (reactii neunitare) iar in cazul **iodului aditia la dubla legatura din alchene este reversibila**.

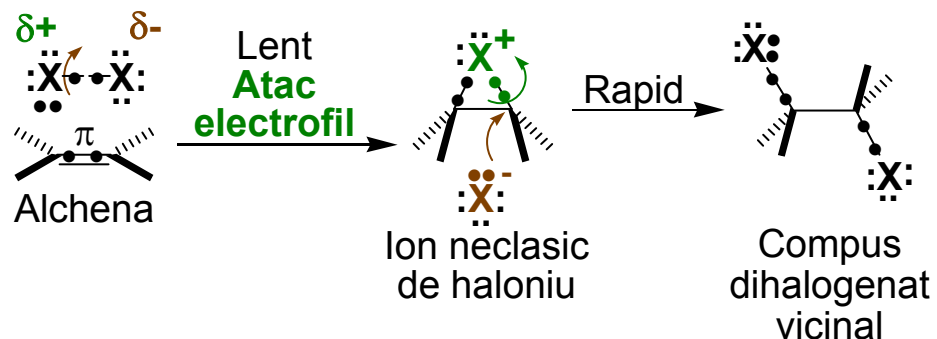
Se obtin **compusi dihalogenati vicinali**.

Este necesara efectuarea reactiei in **solventi inertii**, anhidri, **fata de alchena** (vezi I.1.3.5.1.2.1. B).

Reactia generala:



Mecanismul general:



Nota 1: **electrofilul** este **ionul pozitiv de halogen X⁺**

Nota 2: **electrofilul** ia nastere in momnetul **atacului electrophil**

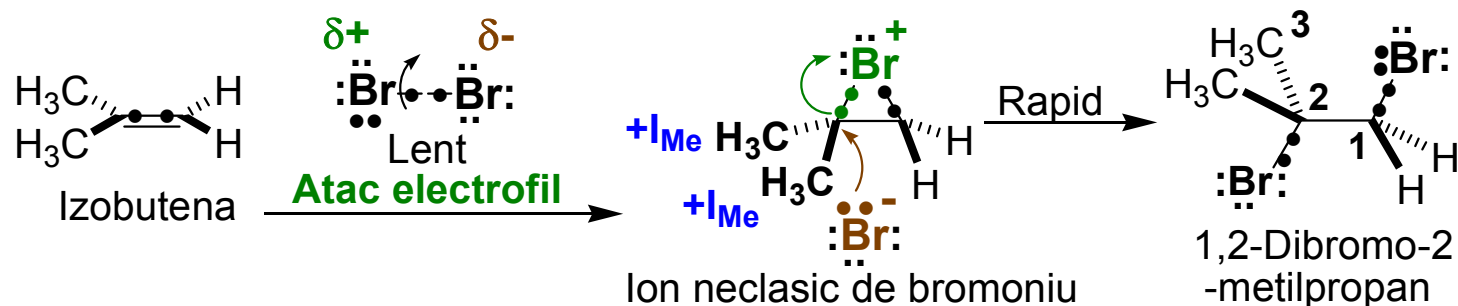
Nota 3: **ionul cu punte intermediar, "neclasic"** se numeste **ion de haloniu** (bromoniu, cloroniu).

Nota 4: **stabilitatea ionului de haloniu** este mai mare in cazul **bromului, mai polarizabil si mai putin electronegativ.**

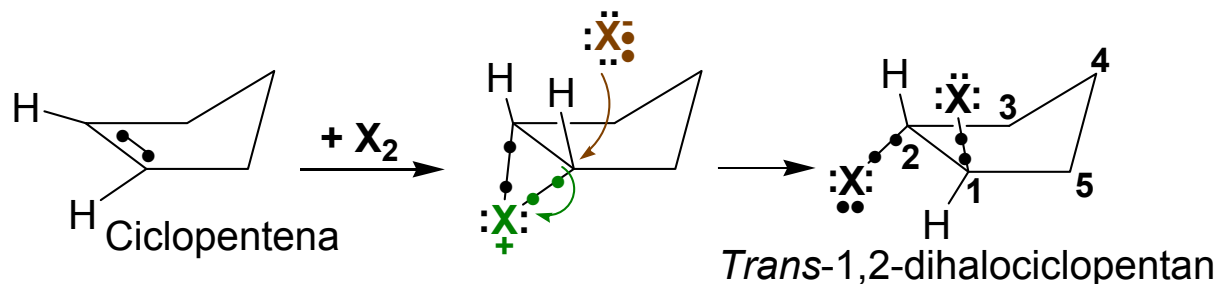
Nota 5: este o **Aditie Electrophila in TRANS (ANTI)**, de o parte si de alta a dublei legaturi.

Consecinte ale existentei intermediarului cationic cu punte:

i) in cazul alchenelor diferit substituie la dubla legatura, **deschiderea ionului de haloniu** se face la atomul de carbon cel mai sarac in hidrogen (cel care ar putea da cel mai stabil carbocation).

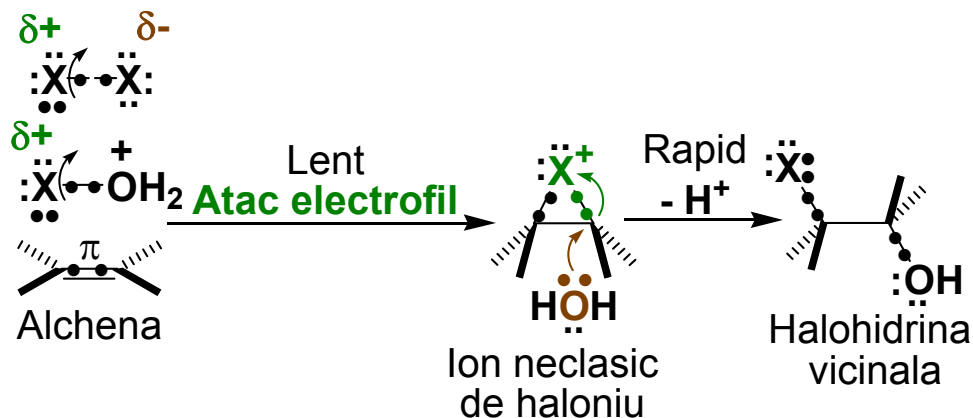
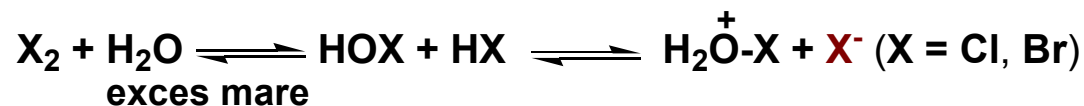


ii) **aditia electrophila in TRANS (ANTI)** poate fi pusa in evidenta in cazul alchenelor ciclice: numai diastereo(izo)merii **trans** (dibromurati sau diclorurati) se formeaza: este o reactie **DIASTEREOSELECTIVA**.



B) REACTII DE ADITIE ELECTROFILA A ACIZILOR HIPOHALOGENOSI

Este vorba despre **acizii HOX** (hipocloros, hipobromos) si care pot genera agentul electrofil, **ionul pozitiv X⁺**.



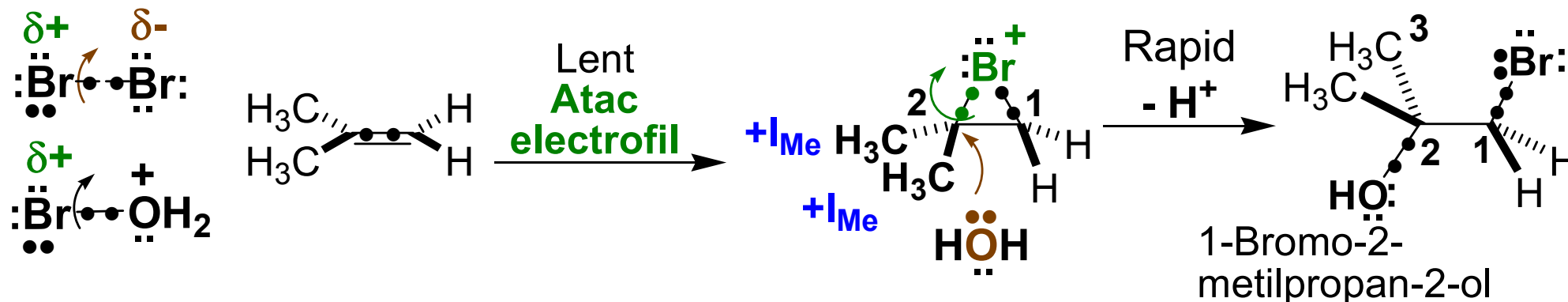
Nota 1: **electrofilul** este **ionul pozitiv de halogen X⁺**

Nota 2: electrofilul ia nastere in momnetul atacului electrofil

Nota 3: este o **Aditie Electrofila in TRANS (ANTI)**, de o parte si de alta a dublei legaturi.

Nota 4: **deschiderea ionului de haloni** are loc prin atac la atomul de carbon cel mai sarac in hidrogen (cel care genereaza cel mai stabil carbocation)

Se obtin compusi **disubstituiti vicinal** cu o **grupare functionala halogen** si o **grupare functionala hidroxil** numiti **halohidrine** (clorohidrine, bromohidrine).



Sinteza **total regioselectiva** prin aceea ca **atacul apei** (in mare exces fata de **anionul Br⁻**) se produce la **C-2** si nu la **C-1**. Sinteza **partial chemioselectiva** deoarece, in etapa rapida, dar in masura **mult mai mica**, intervine si **anionul Br⁻** spre a da dibromoderivatul vicinal corespunzator (vezi I.1.3.5.1.2.1. A).

I.1.3.5.1.2.2. PROTONUL CA ELECTROFIL

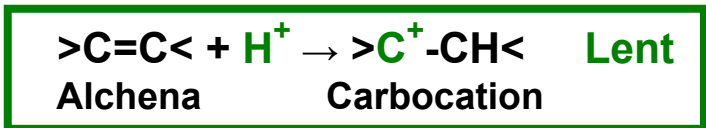
Reactiile de **aditie electrofila** care implica **protonul** ca **electrofil** decurg dupa **schema generala**:



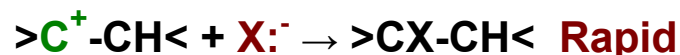
unde HX: HI > HBr > HCl > HF, HOH, H-OSO₃H, etc.

Mecanismul cuprinde doua etape distincte:

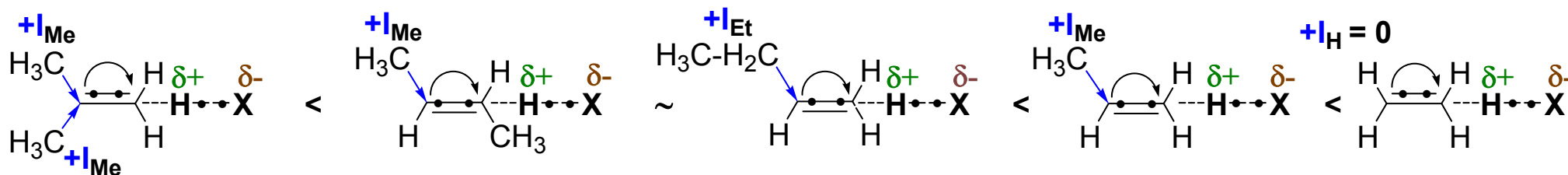
1. **E t a p a l e n t a**, protonarea alchenei prin **atacul electrofil** al **protonului** la dubletul electronic π al alchenei:



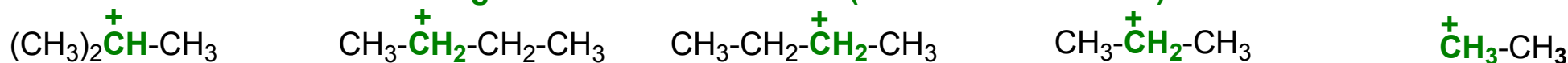
2. **E t a p a r a p i d a**, interactia **carbocationului intermediar** cu **fragmentul anionic X⁻**, partenerul initial de legatura al protonului.



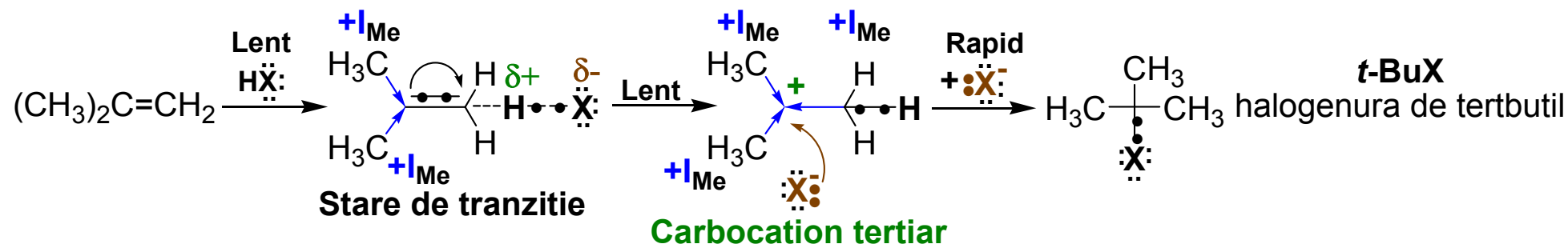
Regula lui Markovnikov: aditia electrofila a reactantilor HX la dubla legatura din alchene decurge astfel ca, in prima etapa, sa se formeze **carbocationul cel mai stabil** (e.g. stabilizat prin **efecte electronospingatoare +I, +E**). Viteza globala a aditiei depinde esential de stabilitatea acestui carbocation: cu cat acesta este mai stabil, el se formeaza mai repede deoarece **efectele electronice +I, +E** stabilizeaza si starile de tranzitie prin care acest carbocation se formeaza.



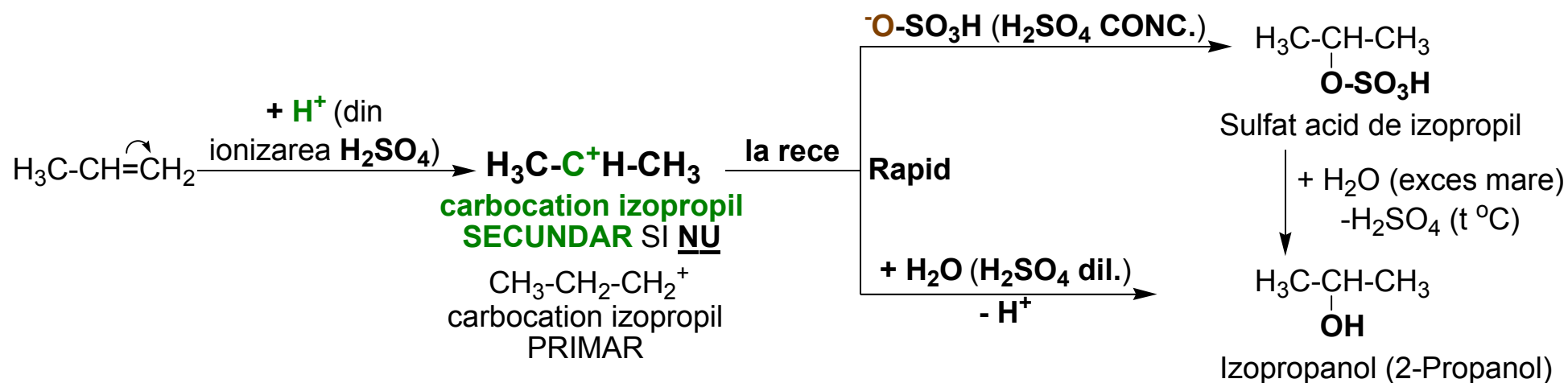
creste nivelul energetic al starii de tranzitie (reactie tot mai lenta) a atacului electrofil



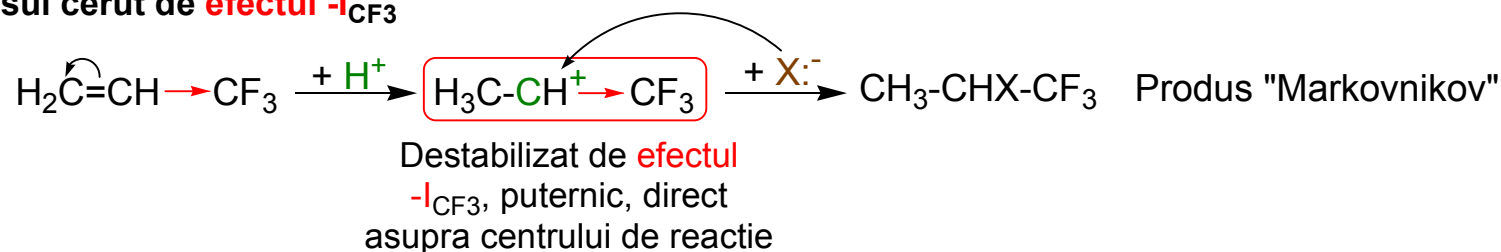
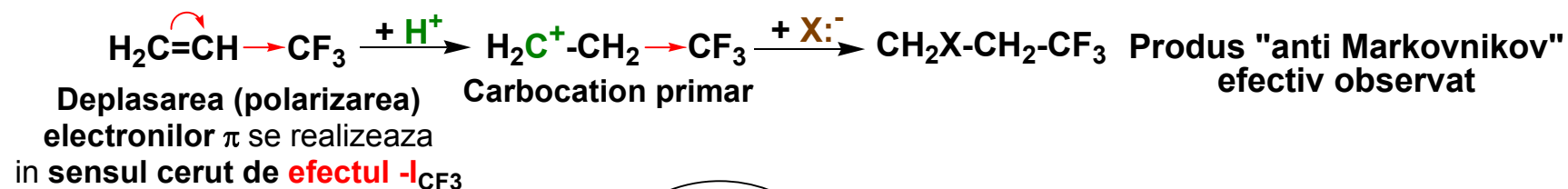
scade stabilitatea carbocationului intermediar rezultat dupa atacul electrofil al protonului

Exemple:**a) aditia hidracizilor: prepararea regioselectiva a compusilor monohalogenati cu catena saturata**

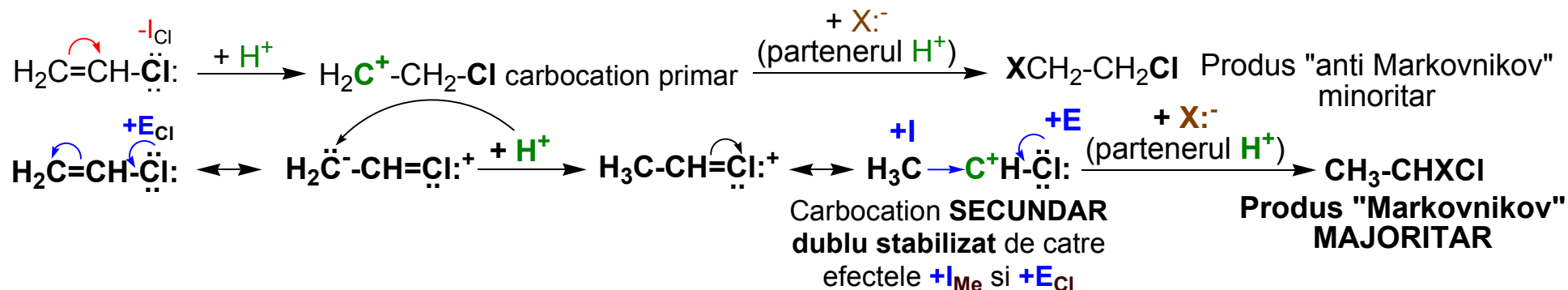
Reactivitatea hidracizilor fata de aceeași alchena scade o dată cu scăderea tarii hidracidului: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

b) aditia acidului sulfuric: metoda industrială, regioselectivă, de preparare a alcoolilor**c) Cazuri in care partenerul de legatura al protonului X din HX nu se ataseaza atomului de carbon din dubla legatura cel mai sarac in hidrogen („Aditii Anti-Markovnikov”):**

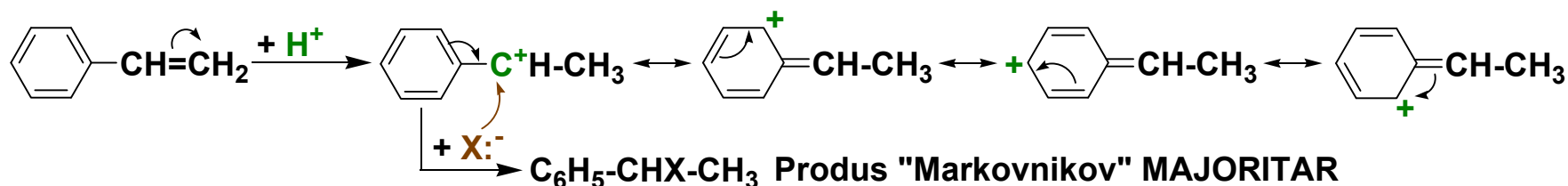
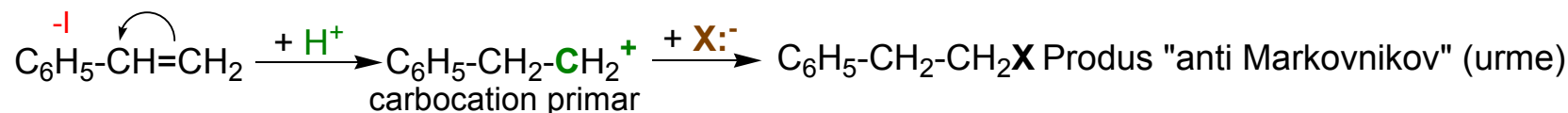
Cazul prezentei unui substituent avand un efect puternic **electronoatractor -I** (e.g. CF_3), direct grefat pe dubla legatura, $>\text{C}=\text{C}<$, in masura sa decida stabilitatea carbocationului intermediar:



Cazul in care, pentru un acelasi substituent (e.g. Cl), efectul sau electromer (e.g. $+\text{E}_{\text{Cl}}$) prevaleaza fata de cel inductiv (e.g. $-\text{I}_{\text{Cl}}$) in stabilirea carbocationului intermediar cel mai stabil: $+\text{E}_{\text{Cl}} > -\text{I}_{\text{Cl}}$

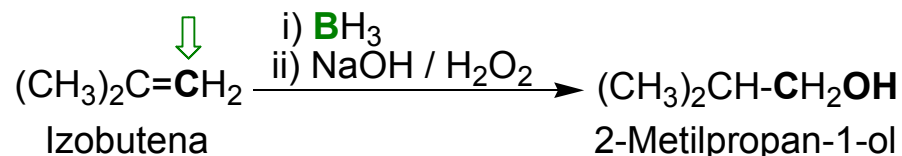
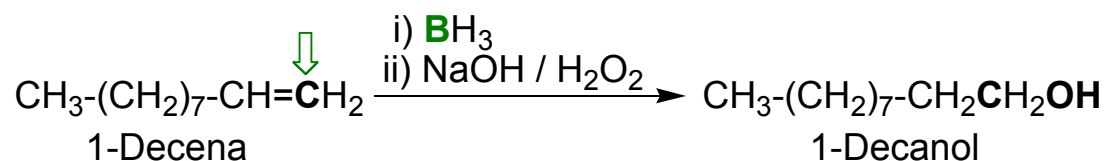
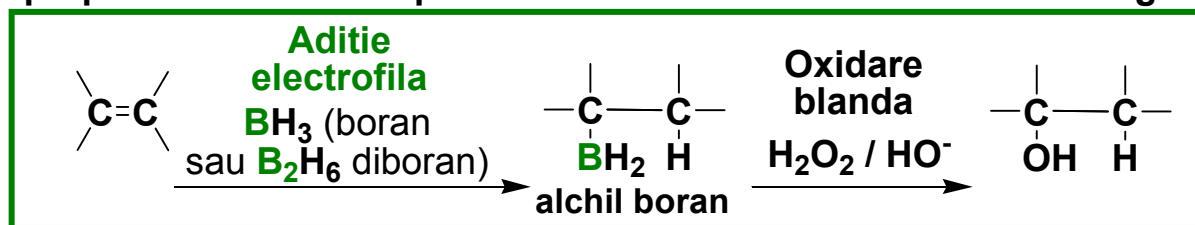


Cazul in care stabilizarea prin conjugare extinsa a carbocationului intermediar decide regioselectivitatea aditiei electrophile:



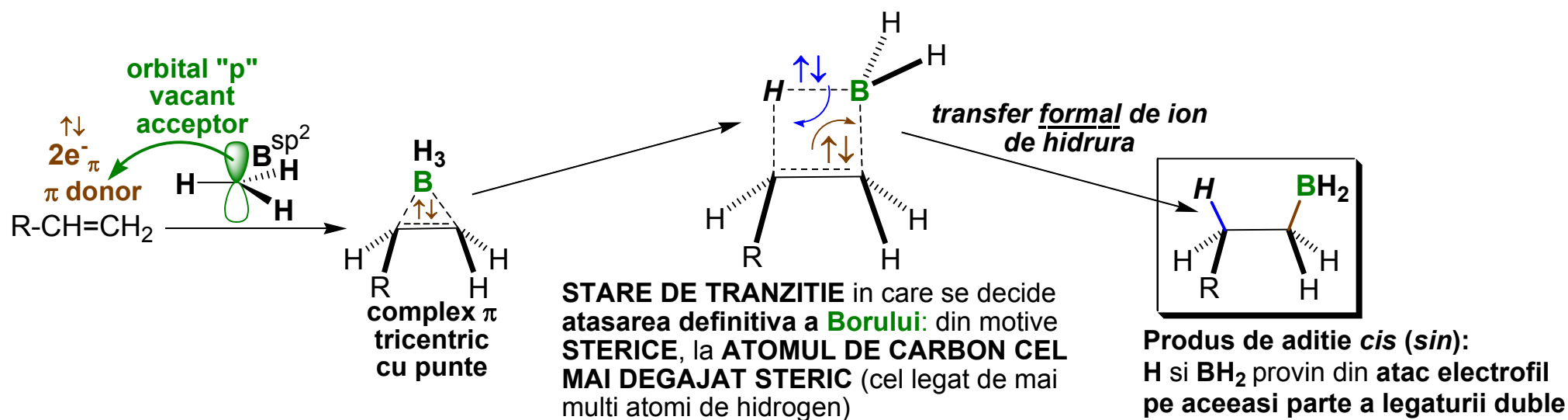
I.1.3.5.1.2.3. BORUL CA ELECTROFIL

Reactie cunoscuta sub denumirea de „hidroborarea alchenelor” (Premiul Nobel pentru Chimie 1979, Herbert C. Brown)
 Metoda inalt selectiva de preparare a alcoolilor primari cu orientare inversa regulei lui Markovnikov.

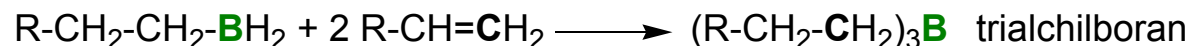


Mecanism:

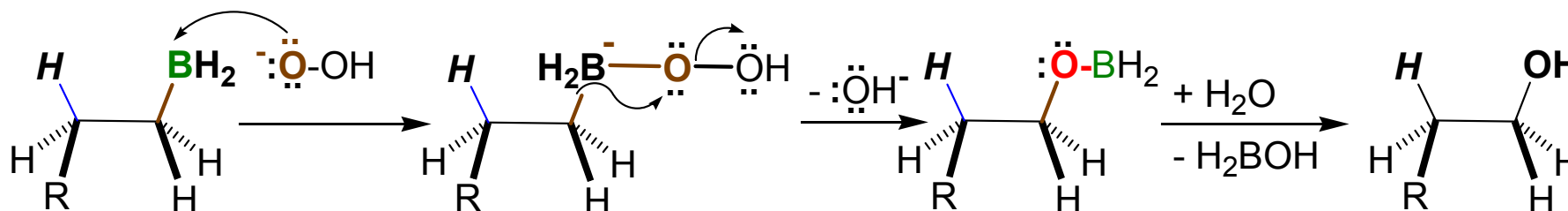
Etapa 1: aditia electrofila in *cis* (*sin*) a boranului pe aceeasi fata dublei legaturi >C=C<:



Reactia poate fi continuata, **dupa acelasi mekansim** pana la **inlocuirea tuturor atomilor de hidrogen din boran**:



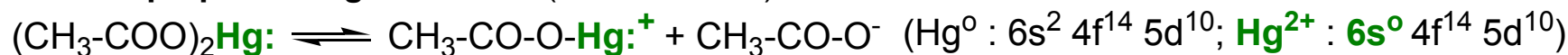
Etapa 2: oxidarea hidrolitica a organoboranului si formarea alcoolului



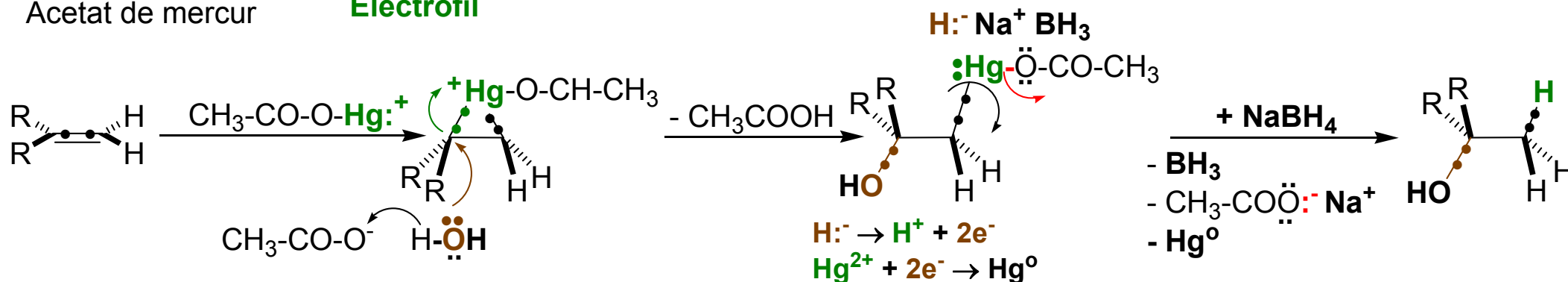
I.1.3.5.1.2.4. MERCURUL CA ELECTROFIL

Reactie cunoscuta si sub denumirea de „oximercurare”.

Metoda de **preparare regioselectiva (Markovnikov)** a alcoolilor.



Acetat de mercur **Electrofil**



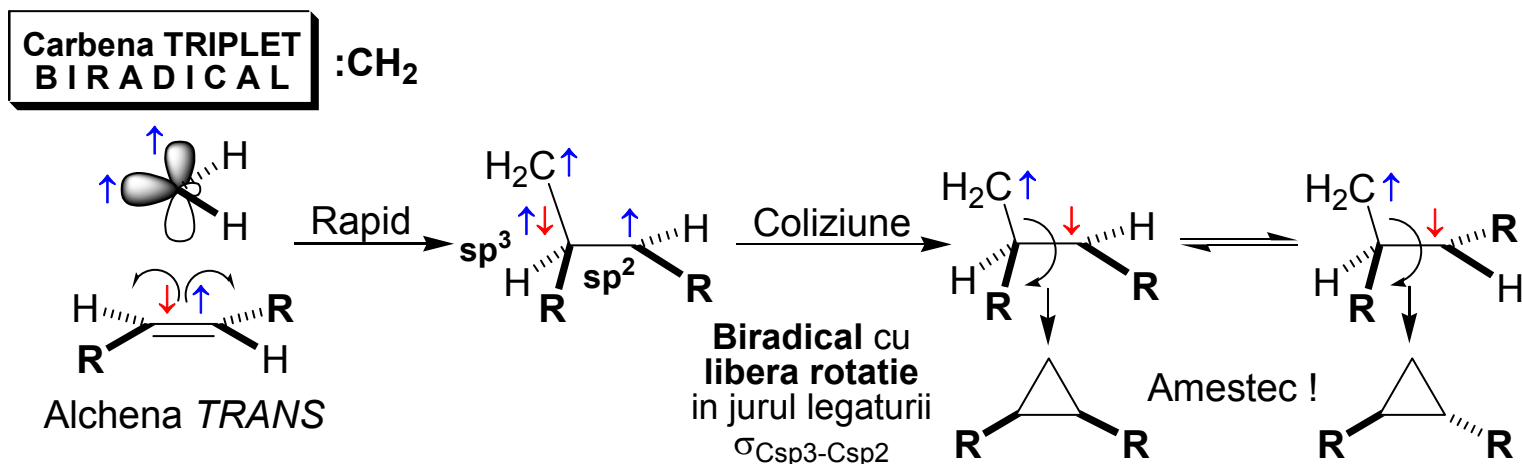
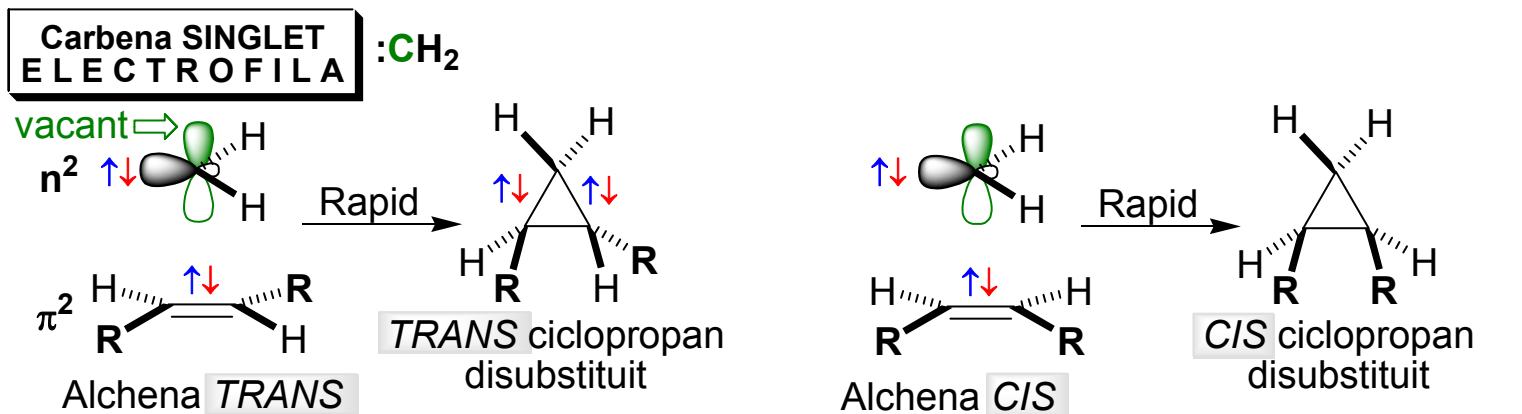
Ionul organomercuric cu punte se deschide prin atacul apei asupra atomului de carbon cel mai substituit !

Produsul organomercuric al **reactiei de aditie in TRANS** nu se izoleaza ci se reduce chiar in amestecul de reactie cu borohidruza de sodiu ($Na^+BH_4^-$) spre a furniza alcoolul dorit cu **mare regioselectivitate**.

I.1.3.5.1.2.5. ELECTROFILI CU CARBON (vezi Curs 1)

Sunt procese de **importanta fundamentala** deoarece in aceste reactii **se formeaza noi legaturi carbon-carbon**.

A) CARBENA SINGLET CA ELECTROFIL denumita si ca **CICLOADITIE** (INSERTIE $n^2 + \pi^2$) la legatura dubla $>C=C<$

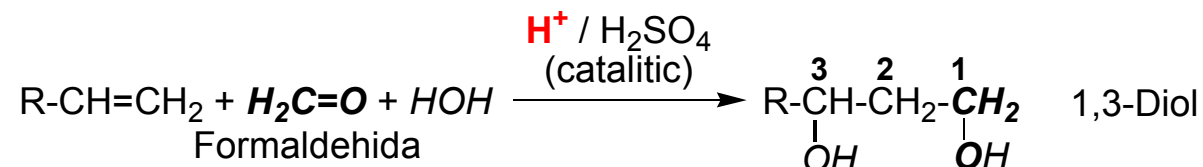


i) numai **CARBENA SINGLET** are **CHARACTER ELECTROFIL**.

ii) numai in cazul **CARBENEI SINGLET** procesul este **DIASSTEREOSPECIFIC** deoarece numai **ALCHENA TRANS** furnizeaza **CICLOPROPANUL** disubstituit **TRANS** (reciproc, numai **ALCHENA CIS** furnizeaza **CICLOPROPANUL** disubstituit **CIS**). **Atat produsii initiali cat si cei finali de reactie sunt in aceeasi relatie stereochemica biunivoca clara: TRANS → TRANS si CIS → CIS.**

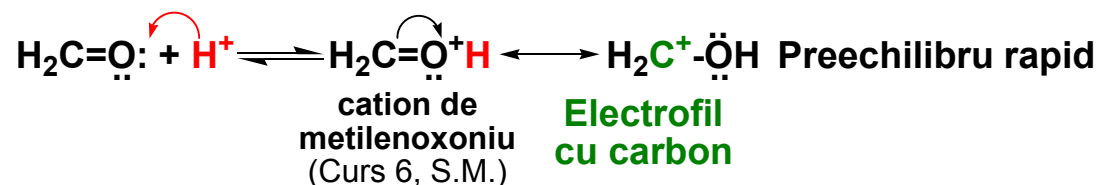
B) FORMALDEHIDA CA ELECTROFIL: REACTIA PRINS

Metoda de laborator dar si industriala de preparare a alcoolilor 1,3-dihidroxicilici.

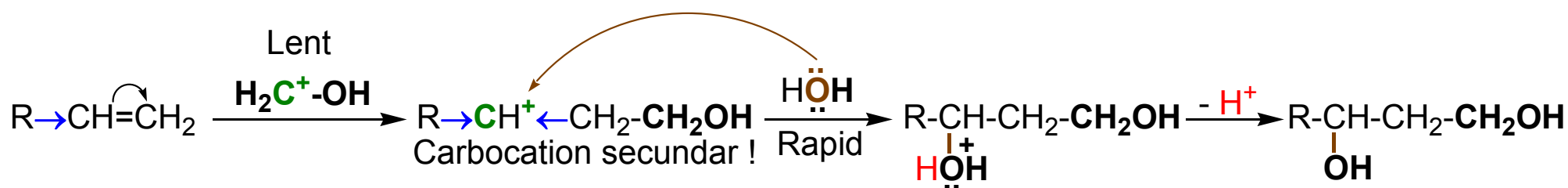


Mecanismul este tipic cel al unei **aditii electrophile (A.E.)** cu respectarea regulei lui Markovnikov, in cazul alchenelor nesimetric substituite la dubla legatura >C=C<.

Generarea agentului electrophil:



Mecanism:



- i) formaldehida este cea mai des utilizata sursa de electrofil deoarece da rezultatele cele mai bune.
ii) 1,3-diolul rezultat se poate deshidrata chiar in conditiile reactiei Prins spre a genera duble legaturi >C=C<.

C) ALCHENELE CA SURSA DE ELECTROFILI

Este vorba despre 3 (trei) tipuri de procese fundamentale care au loc in mediu acid:

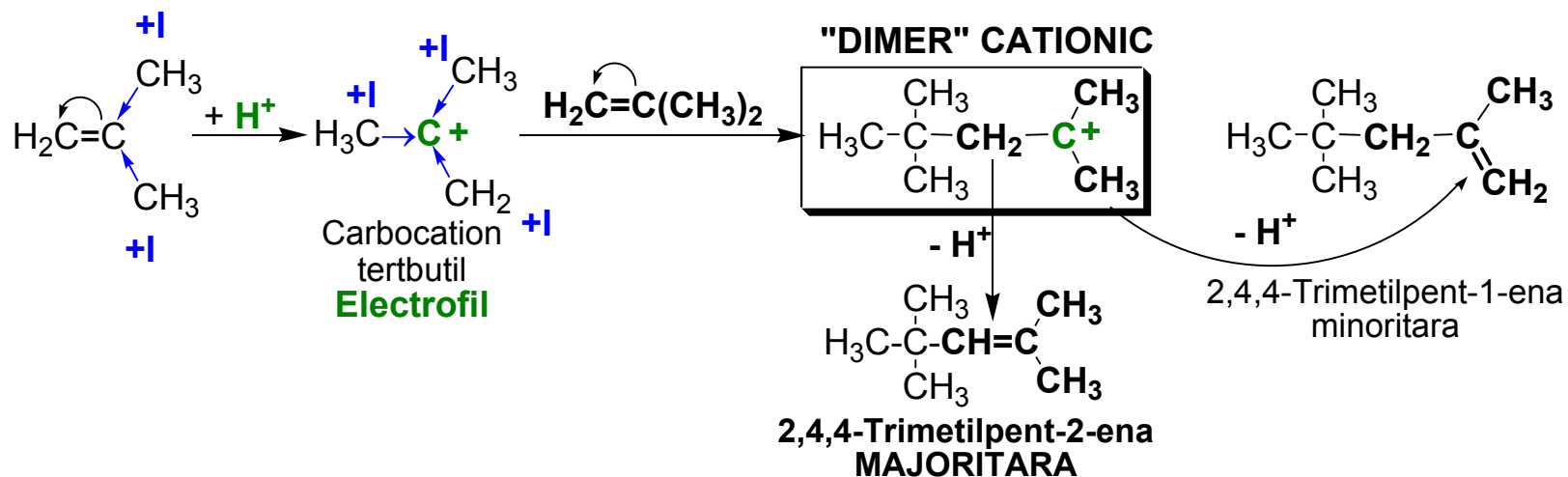
C-1: DIMERIZARI (reactii ale alchenelor cu ele inesele)

C-2: ALCHILAREA ALCANILOR CU ALCHENE

C-3: POLIMERIZARI prin mecanism cationic

Conditia structurala esentiala impusa alchenei: sa posede o legatura dubla cat mai saraca in hidrogen (cat mai substituita cu radicali alchil R) spre a genera, in mediu acid, un carbocation cat mai stabil.

C-1: DIMERIZAREA

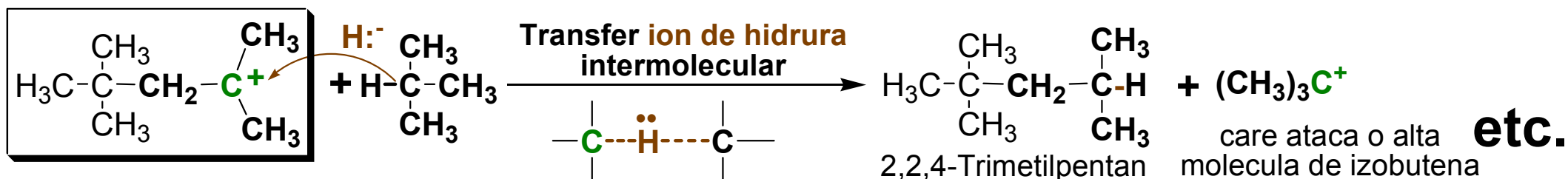


Are loc in prezenta H_2SO_4 la cald ($80\text{ }^\circ\text{C}$) pentru a favoriza formarea „**DIMERULUI**” CATIONIC (in caz contrar are loc simpla aditie a H_2SO_4 la izobutena). Expulzarea protonilor produce, regioselectiv, alchene cu un numar dublu de atomi de carbon.

C-2: ALCHILAREA IZOBUTANULUI

Daca in amestecul de reactie de mai sus **este prezent izobutan**, are loc **transferul intermolecular de ion de hidrura** de la atomul de carbon tertiar al izobutanului, generand un alcan cu structura unitara si carbocationul tertbutil.

"DIMER" CATIONIC



C-3: POLIMERIZARI prin mecanism cationic

In conditii mai energice si in absenta vreunui alcan, „**DIMERUL CATIONIC**” ataca o alta molecula de izobutena, s.a.m.d.

I.1.3.5.1.3. Reactii de aditie radicalica la dubla legatura >C=C< din alchene (A.R.)

Sunt procese care decurg prin **mecanism inlantuit**, ca si cele de **Substitutie Radicalica (S.R., Curs 6)** in **conditii similare** (la **incalzire** sau prin **iradiere**).

Prezinta interes:

- A) Aditia radicalica (A.R.) a halogenilor
- B) Aditia radicalica a unor hidracizi halogenati
- C) Polimerizarea radicalica

A) Aditia radicalica (A.R.) a halogenilor

Are loc printr-o **sucesiune de homolize ale legaturii π** , dupa schema generala:

Etapa 1: **INITIEREA** $X-X \rightarrow X^\bullet + X^\bullet$ (X: Cl, Br, radiativ sau cu ajutorul promotorilor)

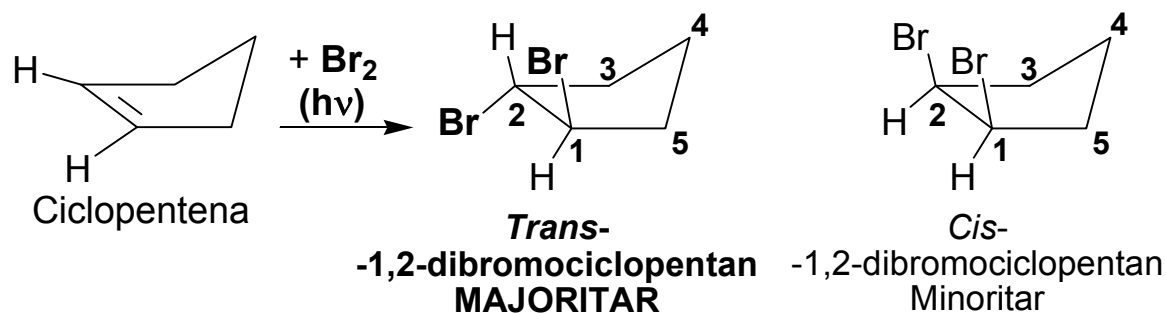
Etapa 2: **PROPAGAREA** $>C=C< + X^\bullet \rightarrow >C^\bullet-CX<$

$>C^\bullet-CX< + X-X \rightarrow >CX-CX< + X^\bullet$

Etapa 3: **INTRERUPEREA** $>C^\bullet-CX< + X^\bullet \rightarrow >CX-CX<$ etc.

Ca si in cazul **aditiei electrophile (A.E.)**, se obtin **compusi dihalogenati** (diclorurari, dibromurati) **vicinali**.

Spre deosebire de **aditia electrophila (A.E.)**, **aditia radicalica (A.R.)** este doar **parțial diastereoselectiva TRANS**.

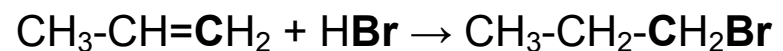


B) Aditia peroxidica a acidului bromhidric (Karash)

Este o reactie de aditie radicalica (A.R.) la alchene, *specifica acidului bromhidric* care, in cazul celor nesimetrice substituie la dubla legatura $>C=C<$, are loc cu **regioselectivitate inversa** fata de regula lui Markovnikov.

Este o reactie de importanta industrială.

De exemplu, in cazul propenei avem:



Mecanism:

Etapa 1: INITIEREA $\text{HBr} + P^\bullet \rightarrow \text{PH} + \text{Br}^\bullet$ (in prezenta de **promotori**, e.g. P^\bullet este $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ provenit din **Homoliza**, in conditii radiante, a **peroxidului de benzoil** ca si promotor, Curs 6).

Etapa 2: PROPAGAREA $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\text{-CH}_2\text{Br}$ apare un **radical secundar ! (I)** $\Delta H_r(\text{I}) = -8 \text{ Kcal/mol}$
 $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\text{-CH}_2\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br} + \text{Br}^\bullet$ **(II)** $\Delta H_r(\text{II}) = -7 \text{ Kcal/mol}$

Aplicabilitatea reactiei este restransa la utilizarea **acidului bromhidric** deoarece numai in acest caz ambele reactii **(I)** si **(II)** din procesul de propagare sunt exoterme (in cazul utilizarii HCl , $\Delta H_r(\text{II}) = +8 \text{ Kcal/mol}$ iar al HI $\Delta H_r(\text{I}) = +10 \text{ Kcal/mol}$).

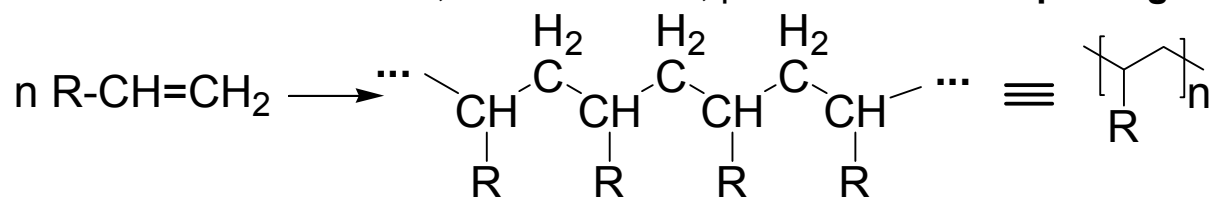
D) Polimerizarea radicalica

Consta dintr-o aditie radicalica (A.R.) repetata, promovata de catre aceiasi promotori ca si aditia peroxidica.

Este aplicata alchenelor nesimetrice avand formula generala: $\text{R-CH}=\text{CH}_2$ si, de aceea, denumita in tehnica, si ca **POLIMERIZARE VINILICA**:



Decurge prin intermediul radicalilor cei mai stabili, aici **secundari**, pe care alchena ii poate genera.



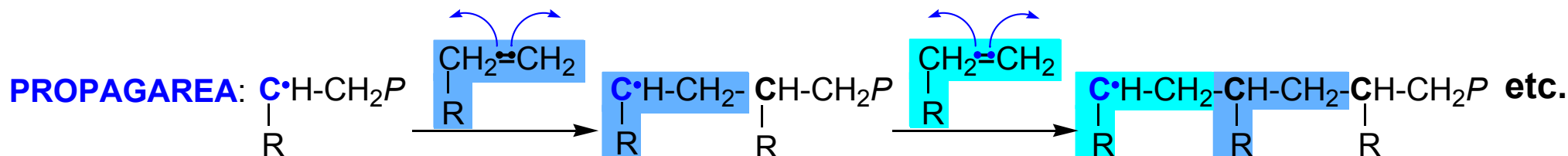
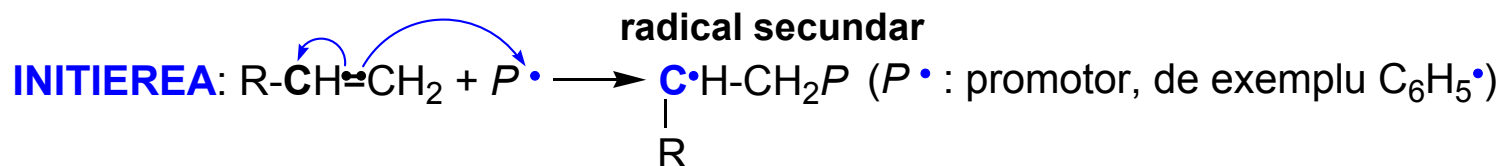
Exemple:

Hidrocarburi R: Ph (C₆H₅) (feniletena, stiren): n (Ph-CH=CH₂) → -[CH(Ph)-CH₂]-_n polistiren

R: CH₃ (propena): n (H₃C-CH=CH₂) → -[CH(CH₃)-CH₂]-_n polipropena

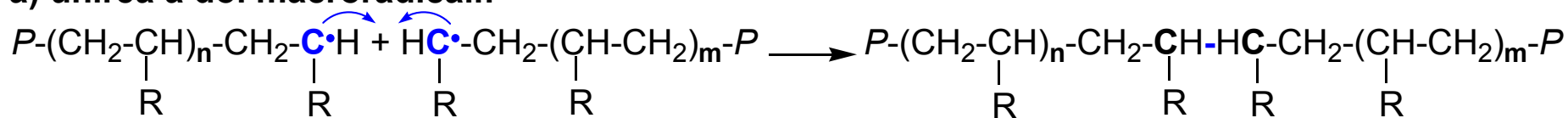
Funcțiuni R: Cl (clorura de vinil, cloroetena): n (Cl-CH=CH₂) → -[CH(Cl)-CH₂]-_n PoliClorura de Vinil (PVC)

R: C≡N (cianura de vinil, cianetena, acrilonitril): n (N≡C-CH=CH₂) → -[CH(C≡N)-CH₂]-_n PoliAcriLoNitril (PNA)

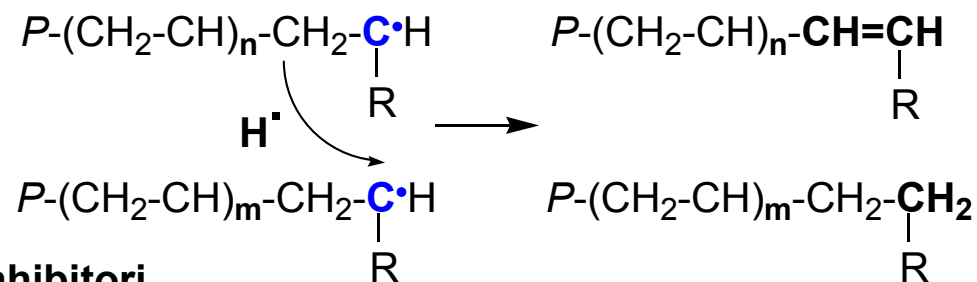


INTRERUPEREA:

a) unirea a doi macroradicali:



b) transfer intermolecularar de hidrogen:

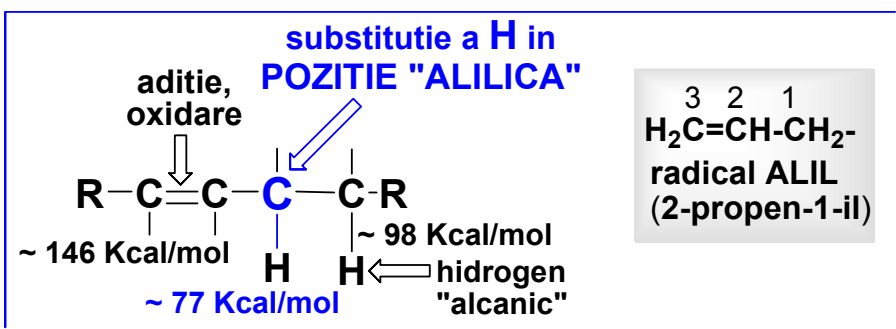


c) introducerea de inhibitori

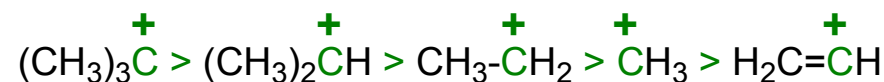
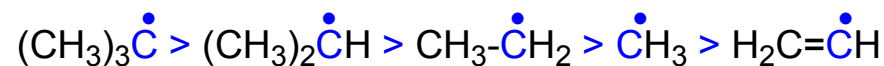
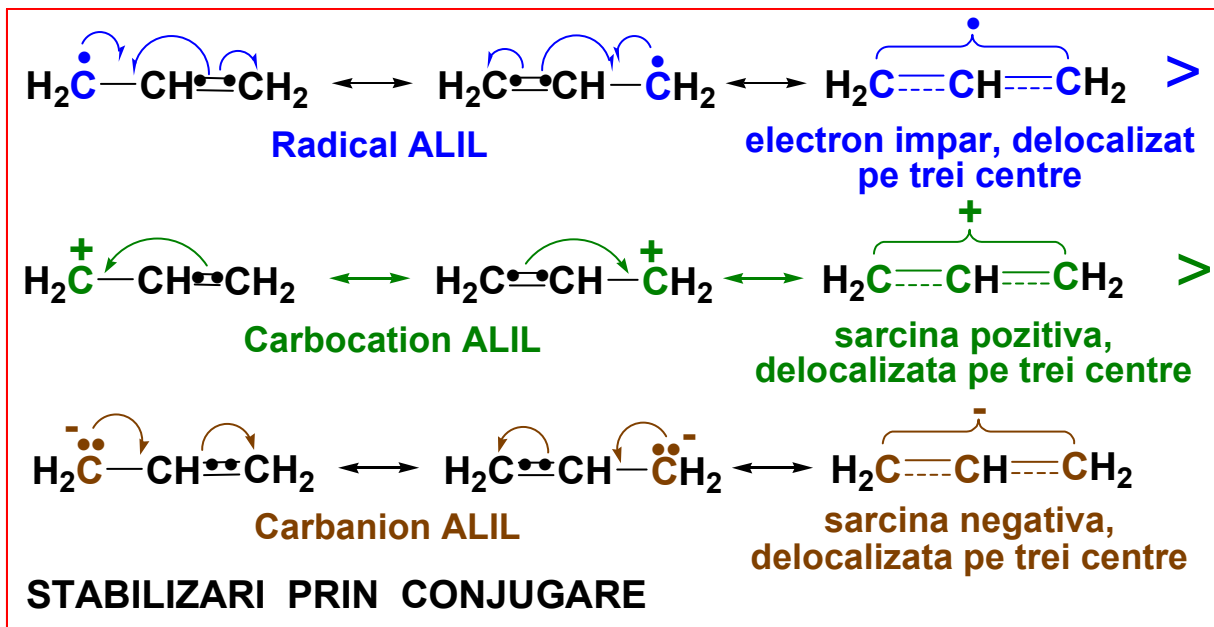
Inhibitorii sunt compusi de **acelasi tip cu initiatorii (promotorii)** dar, pentru un caz specific de reactie, manifesta afinitate mai mare pentru radicalii din sistem, stopand procesul. Unii iniciatori utilizati in exces, pot juca si rol de inhibitori (de ex. A.I.B.N., Curs 6).

I.1.3.5.2. Reactii de substitutie radicalica (S.R.) in pozitia alilica

Incepend cu alchenele cu cel putin 3 (trei) atomi de carbon, cel legat direct de legatura dubla se afla in asa numita **pozitie alilica**.



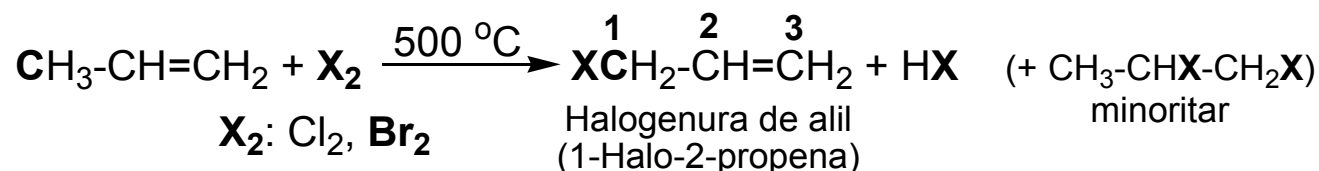
Structura ALIL este puternic stabilizata prin **CONJUGARE** indiferent de forma ei: **RADICAL PRIMAR**, **CARBOCATION PRIMAR** SAU **CARBANION** fata de specii similare care nu au aceasta proprietate structurala (*conjugare*).



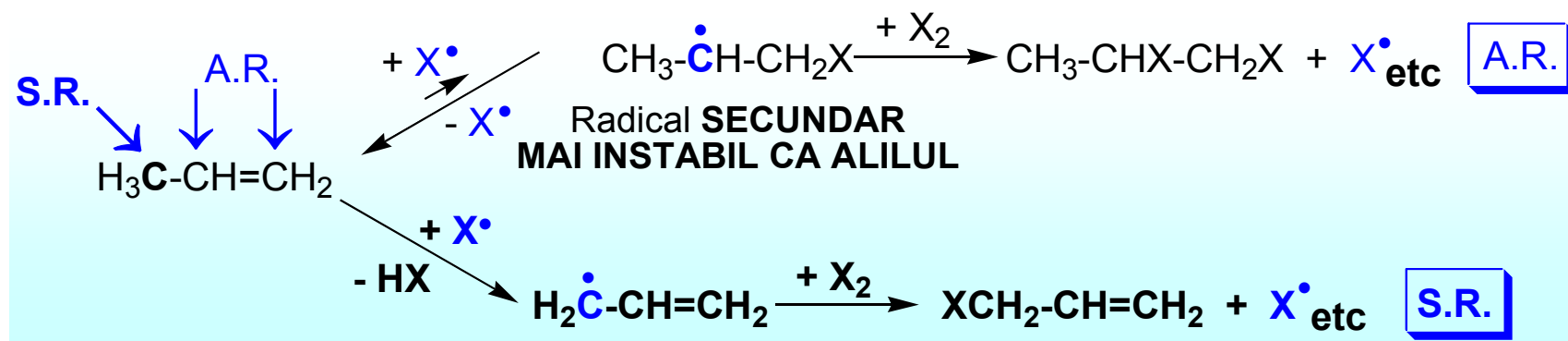
Grupele alchil (**efect +I**) nu stabilizeaza carbanionii !!



Datorita **energiilor de legatura σ_{Csp^3-SH} mai mici in pozitia alilica**, este de interes **halogenarea regioselectiva** in aceasta pozitie, inclusiv la **scara industriala**:



Mecanism:



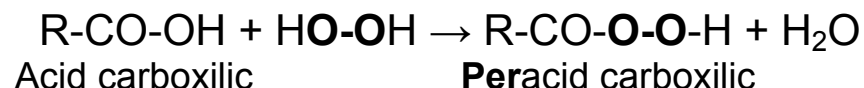
- i) In conditiile de reactie prezentate, **halogenarea care genereaza radicalul secundar este reversibila datorita stabilitatii mai mici a acestuia fata de radicalul alil la 500 °C.**
- ii) Utilizarea **bromului** este **preferata** din cauza **regioselectivitatii mai bune** (Curs 6) si a **stabilitatii mai mari a bromurii de alil** in raport cu clorura de alil (pericol de polimerizare).

I.1.3.5.3. Reactii de oxidare ale alchenelor

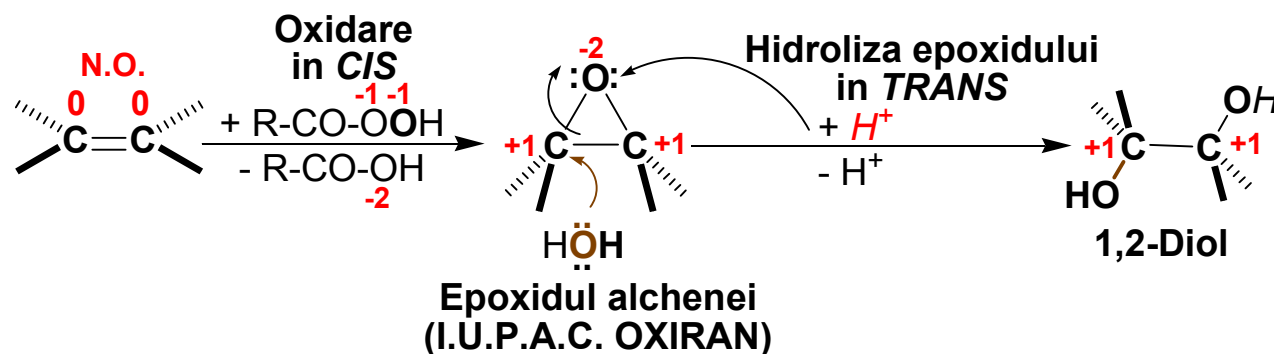
I.1.3.5.3.1. Reactii de oxidare cu scindarea legaturii π

I.1.3.5.3.1.1. Epoxidarea

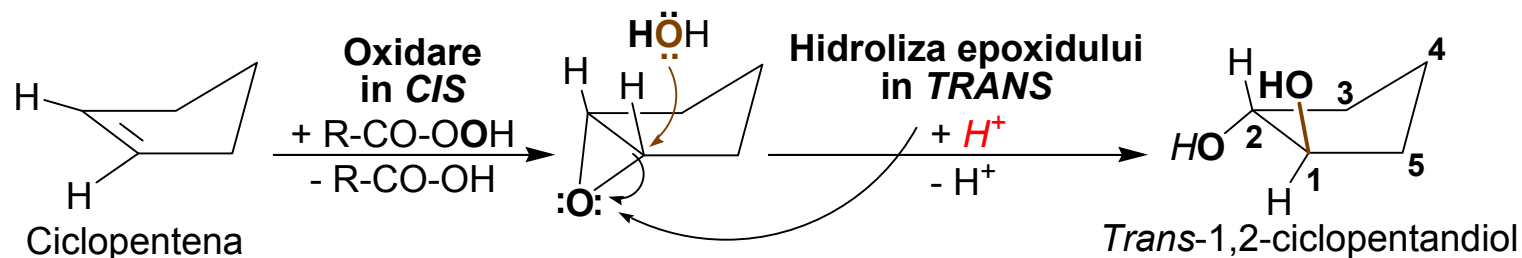
Reactivii uzuali de oxidare sunt **peracizii carboxilici** obtinuti prin **oxidarea acizilor carboxilici** cu **apa oxigenata (peroxid de hidrogen)**:



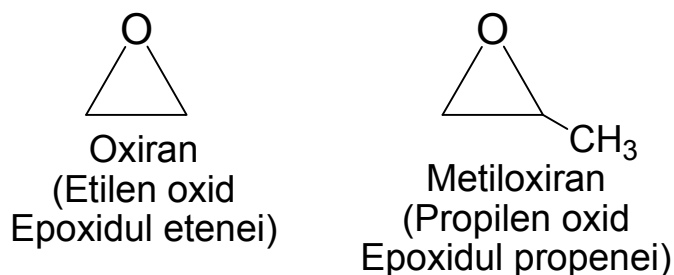
Reactia generala:



Exemplu:



i) sinteza de interes industrial pentru prepararea „epoxizilor” etenei si propenei in conditii catalitice (oxidare cu aer).

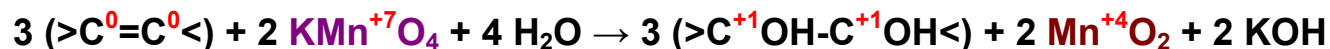


ii) in cazul cicloalchenelor sinteza este total diastereoselectiva (numai diastereoizomerul trans se formeaza).

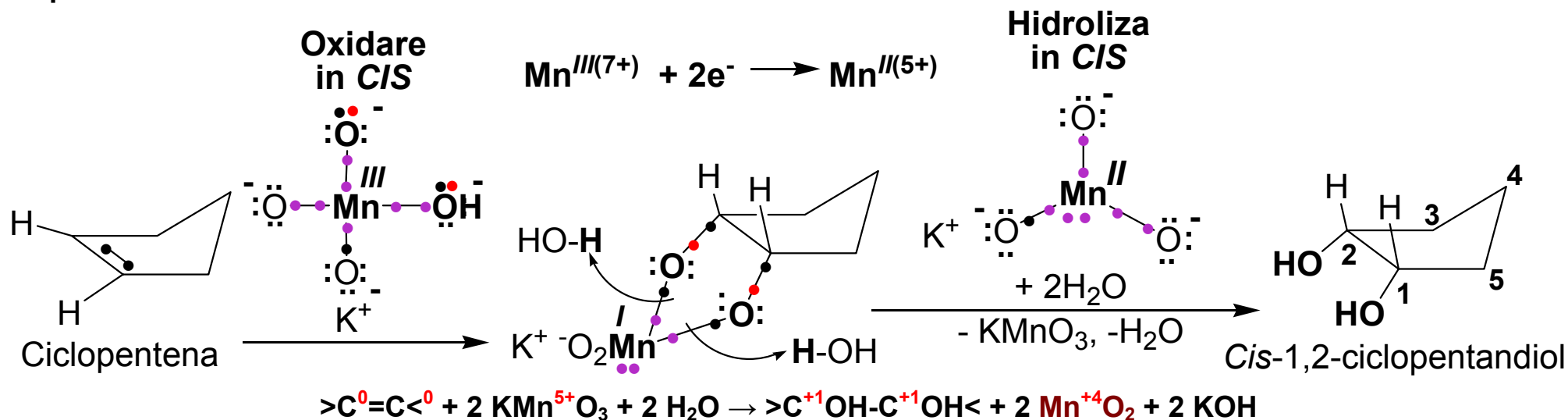
iii) ciclurile epoxidice sunt tensionate angular (Curs 6), asadar instabile; este preferata hidroliza imediat dupa oxidare, obiectivul final al sintezei fiind, cel mai adesea, 1,2-diolii.

I.1.3.5.3.1.2. Oxidarea cu permanganat de potasiu in mediu slab alcalin

Are loc in **mediu slab alcalin** (uneori chiar **neutru**) sub actiunea KMnO_4 si duce la **formarea directa a 1,2-diolilor**.



Exemplu:



In cazul cicloalchenelor, este o **sinteza total diastereoselectiva**: oxidare in **C/S** urmata de o **hidroliza de-asemena in C/S**, furnizand **Cis-1,2-dioli**.

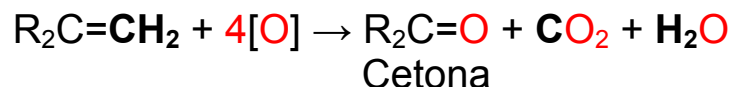
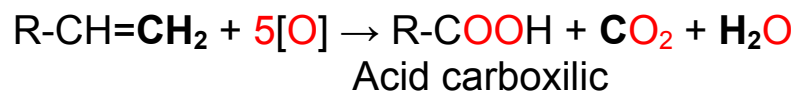
I.1.3.5.3.2. Reactii de oxidare cu scindarea dublei legaturi >C=C< din alchene

Sunt cunoscute sub denumirea de „oxidari energice”

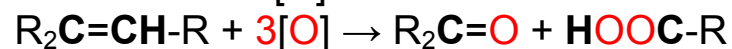
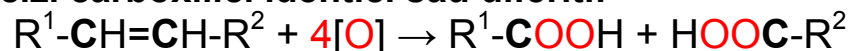
Agentii tipici de oxidare sunt KMnO_4 si $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in mediu acid (H_2SO_4) si prezinta interes:

- i) **structural**: stabilirea pozitiei dublei legaturi $>\text{C}=\text{C}<$ din alchene pe baza identificarii produsilor de reactie
- ii) **preparativ**: obtinerea functiunilor organice cu oxigen: cetone si acizi carboxilici

Alchene cu dubla legatura terminala: formeaza, ca indiciu structural, CO_2 si H_2O



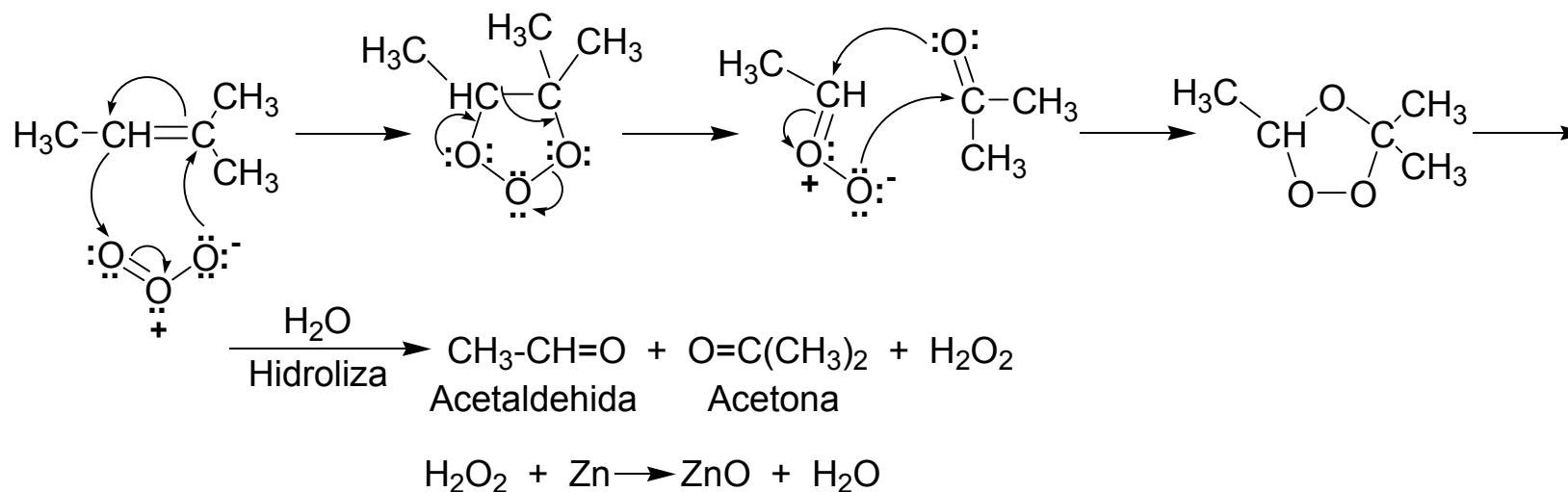
Obtinerea simultana de cetone si acizi carboxilici identici sau diferiti:



Metoda *nu permite obtinerea aldehydelor*, $R-CH=O$ ci doar a produsilor de **oxidare maxima a lor**, acizii carboxilici $R-COOH$.

OXIDAREA CU OZON O_3

Consta din **tratarea alchenelor cu ozon O_3** furnizand **compusi ciclici numiti ozonide (I.U.P.A.C. trioxolani)**; **ozonidele**, instabile (explozive), sunt descompuse **hidrolitic, fara izolare**, prin tratare cu apa, spre a da **compusi carbonilici**.



De obicei, **in cazul formarii aldehydelor**, pentru a evita posibila lor oxidare mai departe de catre apa oxigenata rezultata, se introduce in amestecul de reactie, **in final**, un reductor (Zn , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$ etc.).