

Bazele Chimiei Organice

An universitar 2016-2017
Lector dr. Adriana Urdă

Partea a 9a – Introducere în teoria mecanismelor de reacție. Substituții nucleofile, electrofile și radicalice. Aditii nucleofile, electrofile și radicalice. Eliminări. Reacții concertate

Obiectivele temei:

Deoarece toate reacțiile din chimia organică urmează aceleași reguli, trebuie să cunoaștem nu doar *ce* se întâmplă, ci și *de ce* și *cum* au loc aceste reacții. În această parte vom discuta despre tipurile fundamentale de reacții organice și despre mecanismele reacțiilor de substituție, adiție și eliminare.

Cuprins

1. Tipuri de reacții în chimia organică
2. Intermediari de reacție instabili
3. Reacții homolitice
4. Reacții heterolitice. Reactanți nucleofili și electrofili
5. Reacții de substituție – Substituția nucleofilă
6. Reacții de substituție – Substituția electrofilă
7. Reacții de substituție – Substituția radicalică (homolitică)
8. Reacții de adiție – Adiția nucleofilă
9. Reacții de adiție – Adiția electrofilă
10. Adiția radicalică (homolitică)
11. Reacții de eliminare
12. Reacții concertate

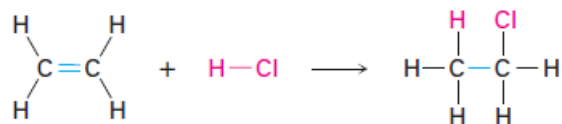
1. Tipuri de reacții în chimia organică

O **reacție chimică** reprezintă o redistribuire a electronilor de valență între atomii moleculelor sau ionilor care iau parte la reacție [Nenițescu, p. 178]. În funcție de posibilitățile de redistribuire a electronilor, reacțiile chimice se clasifică în:

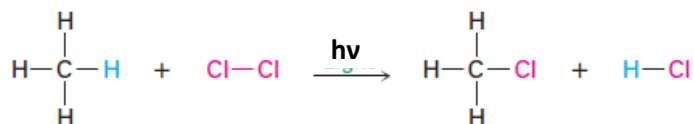
- **reacții de transfer de electroni**: din această clasă fac parte reacțiile între atomi sau radicali (prin care se formează electrovalențe) sau reacții de oxido-reducere prin transfer de electroni;

- **reacții în care se modifică covalențe**: sunt reacții specifice compușilor organici și sunt la rândul lor de patru tipuri: **adiții, substituții, eliminări și rearanjări**.

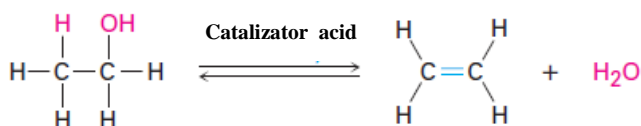
Reacțiile de adiție apar atunci când doi reactanți conduc la un singur produs de reacție, de ex. reacția unei alchene cu un hidracid, cu formarea unei halogenuri de alchil [McMurry, p. 137]:



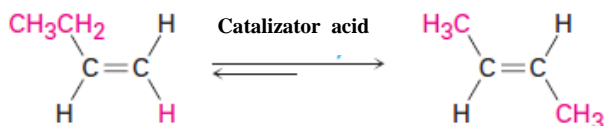
Reacțiile de substituție apar atunci când între doi reactanți se produce un schimb de grupări, pentru a se forma noi produși; de ex. reacția unui alcan cu clorul, în prezența luminii ultraviolete, cu formarea unei cloruri de alchil. Un atom de clor din Cl₂ substituie un atom de hidrogen din alcan:



Reacțiile de eliminare pot fi considerate ca inversul reacțiilor de adiție. Ele apar atunci când molecula unui reactant se rupe, cu formarea a două produse de reacție dintre care unul este, de obicei, o moleculă mică (de ex. apă sau un hidracid). Un exemplu este deshidratarea unui alcool în prezența unui catalizator acid:

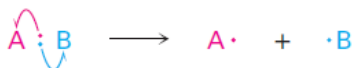


Reacțiile de rearanjare apar atunci când un reactant suferă o reorganizare a legăturilor dintre atomi pentru a conduce la un compus izomer. De ex., transformarea 1-butenei în izomerul său de constituție 2-butenă prin tratarea cu un catalizator acid:



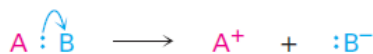
Descrierea modului în care se produce o reacție se numește **mecanism de reacție**. Mecanismul descrie în detaliu ceea ce se întâmplă în fiecare etapă a unei transformări chimice (ce legături se rup și în ce ordine, ce legături se formează și în ce ordine, care sunt vitezele relative ale etapelor de reacție). Un mecanism de reacție complet trebuie să țină cont de toți reactanții utilizați și de toți produșii formați [McMurry, p. 139].

Toate reacțiile chimice implică ruperea și formarea de legături. Există două moduri fundamentale în care o legătură covalentă de doi electroni se poate rupe: **homolitic** și **heterolitic**. Atunci când o legătură de doi electroni se rupe **homolitic**, fiecare fragment (atom sau radical) păstrează unul din electroni. Se formează atomi sau radicali liberi, de obicei în fază gazoasă sau în solvenți nepolari foarte bine purificați, iar reacțiile se numesc **reacții homolitice** sau **radicalice** [Avram, p. 85]:



Deplasarea unui singur electron este, de obicei, reprezentată printr-o săgeată curbă cu o jumătate de capăt („cârlig”), așa cum se observă mai sus [McMurry, p. 139].

La ruperea **heterolitică** unul dintre fragmente rămâne cu perechea de electroni (de cele mai multe ori ca ion negativ), iar celălalt este deficient în electroni (în mod obișnuit ca ion pozitiv). Reacțiile se numesc **reacții heterolitice, polare** sau **ionice** și au loc de obicei în fază lichidă omogenă, de obicei în solvenți care favorizează formarea ionilor:



Deplasarea ambilor electroni ai legăturii covalente este indicată, de obicei, printr-o săgeată curbă, ca mai sus [McMurry, p. 139].

Termenii *reacție homolitică*, respectiv *reacție heterolitică*, se aplică atât *desfacerii* cât și *refacerii* legăturilor covalente (adică și reacțiilor inverse celor de mai sus). Formarea homolitică a unei legături covalente prin îmbinarea unor atomi sau radicali liberi se numește *coligare*; combinarea heterolitică a unui donor de electroni (moleculă sau ion care posedă o pereche de electroni neparticipanți) cu un acceptor de electroni (deficient în electroni) se numește *coordinare* [Avram, p. 85].

2. Intermediari de reacție instabili

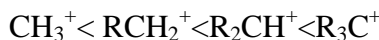
Prin ruperea legăturilor covalente din compușii organici iau naștere molecule care au la unul din atomii de carbon orbitali neimplicați în legăturile covalente [Avram, p. 88]. Aceste molecule pot fi de patru tipuri:

- radicali liberi, $R\cdot$
- carbocationi, R^+
- carbanioni, $R:^-$
- carbene, $R_2C:$

Radicalii liberi conțin la unul din atomii de carbon un orbital ocupat cu un singur electron. Ei sunt *neutri* din punct de vedere electric și, datorită ocupării incomplete cu electroni a unui orbital, sunt *foarte reactivi*. Atomul de carbon care este centrul radicalic al moleculei este hibridizat sp^2 , are *configurație plană*, iar electronul se află într-un *orbital p nehibridizat*, perpendicular pe planul celorlalți atomi. Dacă din motive sterice configurația plană nu este posibilă, atunci atomul de carbon este hibridizat sp^3 . **Stabilitatea** și ușurința de formare a radicalilor liberi variază în ordinea:

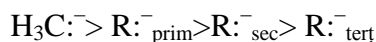


Carbocationii sunt molecule care conțin la unul din atomii de carbon un *orbital p nehibridizat, neocupat* cu electroni. Ei au *sarcină pozitivă*. Ca și radicalii liberi, carbocationii proveniți din alcani au *geometrie plană* datorită carbonului deficitar în electroni, hibridizat sp^2 . Orbitalul vacant se află într-un plan perpendicular pe planul restului moleculei. **Stabilitatea** relativă a carbocationilor variază similar cu cea a radicalilor și crește cu numărul de grupe alchil legate de atomul de carbon deficitar în electroni, în ordinea:

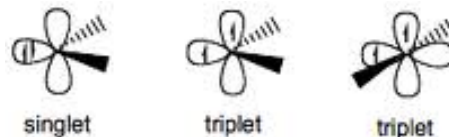


Grupele alchil stabilizează carbocationul prin *efect inductiv +I*, micșorând sarcina pozitivă de la carbon.

Carbanionii sunt molecule care conțin la unul din atomii de carbon un orbital ocupat cu doi electroni. Ei au *sarcină negativă*. Atomul de carbon cu sarcina negativă păstrează hibridizarea sp^3 (sau apropiată de aceasta), cu *geometrie tetraedrică*, deoarece repulsiile dintre electronii legăturilor și sarcina negativă ar fi prea mari dacă starea de hibridizare ar fi sp^2 , cu configurație plană. **Stabilitatea** carbanionilor *variază în sens invers cu cea a carbocationilor și radicalilor*:



Carbenele sunt intermediari *fără sarcină*, care conțin un atom de carbon legat de alți doi atomi prin legături σ , având doi electroni ($R_2C:$).



Cei doi electroni se pot afla împreună (*cuplați*) într-unul din cei doi orbitali (*carbenă singlet*) sau pot fi *necuplați*, câte unul în fiecare din cei doi orbitali (*carbenă triplet*). Carbenele *singlet* au un orbital vacant și au carbonul hibridizat sp^2 . Carbenele *triplet* au caracter de radical liber și pot avea la carbon hibridizarea sp^2 sau sp . Cea mai simplă carbenă este *metilena* (CH_2).

3. Reacții homolitice

Reacțiile homolitice (radicalice) sunt importante în unele procese industriale și în numeroase procese metabolice (din organism). Atomii și radicalii liberi conțin un orbital ocupat parțial cu un singur electron (*electron impar*, simbolizat cu un punct în formule); de aceea, ei sunt extrem de reactivi [Nenițescu, p. 179].

În fiecare din reacțiile radicalilor liberi ia naștere, în afară de un produs stabil de reacție, un nou radical liber [Nenițescu, p. 181]. Acesta, la rândul lui, poate da naștere unei reacții de deslocuire, din care să rezulte un nou radical liber etc. Astfel, starea de radical se continuă printr-un număr mare de reacții, adică se produce o **reacție înlănțuită**.

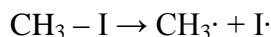
Reacțiile înlănțuite sunt caracterizate prin prezența a *trei etape*: **inițiere**, **propagare** și **terminare (întrerupere)**.

Etapa de inițiere, în care se formează primii radicali prin ruperea unei covalențe, este o reacție endotermă și necesită furnizarea de energie din exterior. Există *trei tipuri* importante de reacții în care se formează atomi sau radicali liberi:

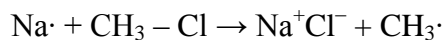
- *descompuneri termice sau pirolize*:



- *descompuneri fotochimice sau fotolize* (se produc atunci când molecula absoarbe o cantă de lumină, de energie egală sau superioară energiei de legătură a covalenței care se rupe):

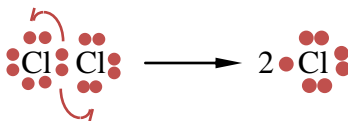


- *ruperi de covalențe prin transfer de electroni*:



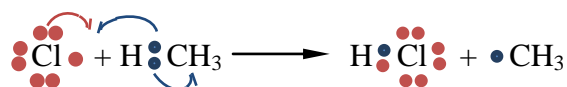
Uneori, formarea radicalilor este ajutată prin introducerea unei substanțe (numită **promotor**; de ex. peroxid: **ROOR**) care se descompune ușor cu formare de radicali. Promotorii nu sunt catalizatori, pentru că se consumă în timpul reacției.

De ex., în reacția de clorurare a alcanilor, etapa de inițiere este reprezentată de ruperea unui număr mic de molecule de clor, cu formarea câtorva radicali de clor:

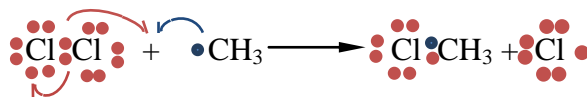


Etapa de propagare este etapa în care lanțul de reacție continuă prin formarea de noi radicali. De ex., pentru reacția de clorurare a metanului, radicalul reactiv de clor format în etapa

de inițiere atacă o moleculă de metan și extrage un atom de hidrogen, cu formarea unui nou radical, cel de metil:



Acest radical metil reacționează, la rândul lui, cu o moleculă de clor pentru a forma clorura de metil și a reface radicalul clor (reacție înlănțuită):

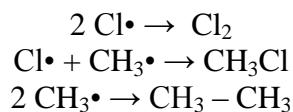


Reacțiile de acest tip decurg prin intermediul unor *stări de tranziție*, care au nevoie de energie scăzută pentru formare, deci decurg cu viteze de reacție foarte mari. *Starea de tranziție* reprezintă o stare intermediară, în curs de transformare [Nenișescu, p. 174]:

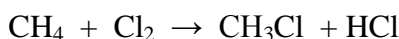


Molecula AB începe să se formeze înainte ca molecula BC să fi disociat complet, iar *energia de formare a noii legături* (energie care se degajă) *este utilizată*, în parte, *pentru a rupe vechea legătură*.

Reacțiile de terminare (întrerupere) pentru lanțul de reacție sunt acele reacții în care dispare starea de radical, prin combinarea a doi radicali între ei sau prin *inhibitori*. Inhibitorii se combină cu radicalii liberi și formează molecule inerte, care nu mai pot propaga lanțul de reacție, de ex.:



Reacțiile de întrerupere se produc rar în timpul procesului, datorită concentrației mici a radicalilor în mediul de reacție. Reacția totală de clorurare a metanului va fi:



4. Reacții heterolitice. Reactanți nucleofili și electrofili

Reacțiile heterolitice (denumite și *polare* sau *ionice*) se produc datorită *atracției electrice* dintre centrii cu sarcină pozitivă și negativă ai grupelor funcționale din molecule. Sarcinile pozitive și negative sunt o *consecință a polarității legăturilor* din molecule, cu distribuția nesimetrică a electronilor de legătură între atomii participanți la legătură [McMurry, p. 142]. De ex., atomii de oxigen, azot fluor sau clor sunt mai electronegativi decât carbonul, deci un atom de carbon legat de unul dintre atomii menționați va avea o sarcină pozitivă parțială (δ^+). Invers, metalele sunt mai puțin electronegative decât carbonul, deci un atom de carbon legat de un metal are o sarcină parțială negativă (δ^-).

Legături polare pot apărea și din interacția grupelor funcționale cu acizi au baze. De ex., la protonarea unui atom de oxigen dintr-o grupă funcțională de către un acid Brønsted, oxigenul va avea o sarcină pozitivă întreagă, ce va atrage puternic electronii din legătura C – O adiacentă, iar carbonul respectiv va deveni sărac (deficient) în electroni (cu sarcină δ^+).

Ca urmare a apariției sarcinilor (parțiale sau integrale) într-o moleculă, zonele bogate în electroni (δ^-) vor reacționa cu zonele sărace în electroni (δ^+) din alte molecule. Speciile bogate în electroni și care îi pot dona pentru formarea unei legături se numesc *nucleofile* (care au

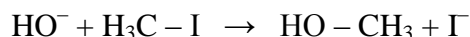
atracție pentru “nucleu”, adică pentru sarcini pozitive). Speciile nucleofile au fie sarcină negativă, fie sunt neutre din punct de vedere electric, dar au electroni neparticipanți la unul dintre atomi. Speciile care conțin un atom cu o sarcină pozitivă, deficient în electroni, și care pot forma o legătură prin acceptarea unei perechi de electroni de la un nucleofil se numesc *electrofile* (care au atracție pentru electroni). Speciile electrofile sunt fie neutre, fie posedă sarcină pozitivă.

Dacă prin R se reprezintă un radical organic, iar prin X și Y atomi sau grupe monovalente ce pot fi legate de R (de ex. halogeni, OH, NH₂, H etc.), se pot formula două mecanisme diferite pentru o reacție de substituție [Nenițescu, p. 184]:

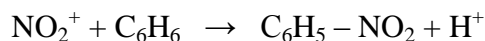


În prima din aceste reacții, reactantul Y: posedă o pereche de electroni neparticipanți, datorită cărora are *afinitate pentru nucleul* unui atom sărac în electroni, deci este *nucleofil* (exemplu de nucleofil fără sarcină negativă). Dacă legătura R – X este astfel polarizată încât X este bogat în electroni iar R sărac în electroni, Y: formează o nouă legătură cu R, iar X se elimină cu toți electronii săi. Reacția este o *substituție nucleofilă* (simbol *SN*). Cea de-a doua reacție, în care Y are *afinitate pentru o pereche de electroni* și este *reactant electrofil*, se numește *substituție electrofilă* (simbol *SE*).

Ambele reacții sunt frecvente printre reacțiile de substituție ce au loc în soluție. *Substituțiile nucleofile* sunt caracteristice pentru compușii alifatici saturați; ex: hidroliza alcalină a unui compus halogenat simplu, iodometanul:



Substituțiile electrofile sunt obișnuite în clasa compușilor aromatici:



Mersul reacției după unul sau altul din mecanisme depinde în primul rând de natura reactantului organic R – X. În molecula iodometanului, polarizarea legăturii C – I creează un centru sărac în electroni, *electrofil, la C*. Atomul de C poate reacționa, deci, cu un *reactant nucleofil cum este HO⁻*. În molecula benzenului se creează printr-o deplasare de electroni un centru bogat în electroni (deci *nucleofil*) *la un atom de C*; acesta reacționează cu un *reactant electrofil*, cum este *ionul pozitiv de nitroniu*.

Sarcina electrică nu este esențială pentru caracterul nucleofil sau electrofil al unui reactant. Astfel, în afară de anioni ca HO⁻, RO⁻ și RS⁻, NC⁻, HC≡C⁻, mai sunt reactanți nucleofili *moleculele neutre cu electroni neparticipanți*, ca R₂O, R₂S, R₃N, *moleculele cu legături duble C=C* și *agenții reducători care pot ceda electroni*, ca Na sau Fe²⁺. În substituția nucleofilă, reactantul Y poate fi negativ sau neutru (cu condiția să aibă o pereche de electroni neparticipanți).

5. Reacții de substituție – Substituția nucleofilă

În orice reacție chimică există o relație directă între viteza cu care se desfășoară reacția și concentrația reactanților, iar prin determinarea acestei relații măsurăm cinetica reacției [McMurry, p. 362]. La anumite valori ale temperaturii și concentrației reactanților reacția decurge cu o anumită viteză. De ex., pentru reacția de substituție:



dacă se dublează concentrația HO^- se va dubla și frecvența ciocnirilor dintre reactanți, deci viteza de reacție se va dubla și ea. Un efect similar îl va avea dublarea concentrației CH_3Br . O astfel de reacție, în care există o dependență directă (liniară) între viteza și concentrațiile a două specii de reactanți, se numește **reacție de ordinul II (bimoleculară)**. Pentru că reacția de mai sus este o substituție nucleofilă de ordinul II, ea se notează **$\text{SN}2$** (sau **SN_2**). Viteza de reacție (viteza cu care se consumă reactanții) se calculează ca:

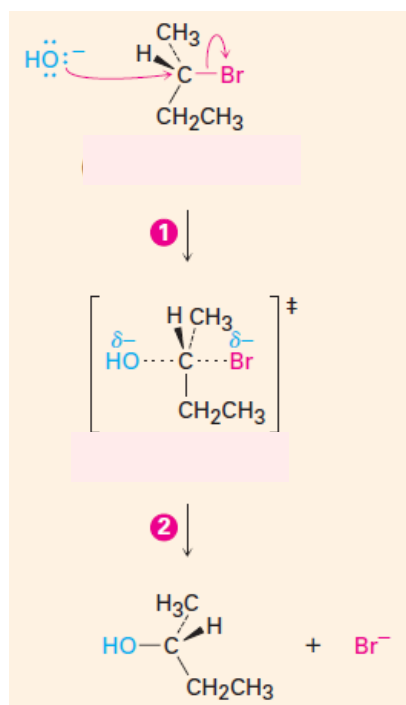
$$v = k_2 \cdot [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{HO}^-]$$

în care: k_2 = constanta de viteză a reacției de substituție de ordinul II;

$[\text{CH}_3\text{Br}]$ = concentrația molară a CH_3Br (în mol/L);

$[\text{HO}^-]$ = concentrația molară a HO^- (în mol/L).

Caracteristica esențială a unui mecanism $\text{SN}2$ este că are loc într-o singură etapă, fără intermediari, atunci când reactantul nucleofil reacționează cu halogenura de alchil (**substratul**) dintr-o direcție care este opusă celei a grupei care pleacă. Pentru că nucleofilul vine dintr-o parte a substratului iar halogenul pleacă de pe cealaltă parte, reacția se produce cu **inversarea configurației stereochemice**. Procesul este exemplificat pentru reacția (S)-2-bromobutanului cu HO^- cu formarea (R)-2-butanolului:



1 Nucleofilul HO^- își folosește perechea de electroni neparticipanți pentru a ataca atomul de carbon electrophil al (S)-2-bromobutanului. Atacul se produce sub un unghi de 180° față de gruparea halogen care este substituită. Se formează o **stare de tranziție** (notată $[\ddagger]$), în care legătura C – OH este doar parțial formată, iar legătura C – Br este doar parțial ruptă.

2 Se produce inversarea configurației stereochemice la atomul de carbon pe măsură ce legătura C – OH se formează, iar ionul bromură pleacă cu perechea de electroni din fosta legătură C – Br.

În starea de tranziție, sarcina negativă este împărțită între gruparea nucleofilă care se apropie și gruparea halogen care pleacă. Atomul de carbon are, în starea de tranziție, celelalte trei legături plasate în același plan.

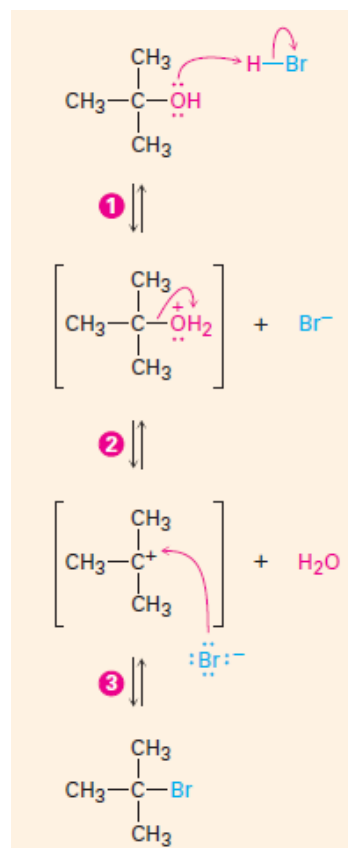
Acest mecanism explică de ce reacția este de ordinul II: ea decurge într-o singură etapă, în care sunt implicate două molecule: atât gruparea nucleofilă, cât și halogenura de alchil.

Analizând cele discutate mai sus, ne-am aștepta ca reacția unui **substrat terțiar** (cu împiedicare sterică mare la carbonul electrophil) cu apa să decurgă cu viteză de reacție foarte mică [McMurry, p. 372]. În realitate, viteza unei astfel de reacții este foarte mare, mult mai mare decât cea a hidrolizei CH_3Br cu formarea metanolului. Acest lucru se întâmplă deoarece reacția substratului terțiar nu decurge prin mecanism SN_2 , ci printr-un mecanism alternativ, **substituția nucleofilă unimoleculară, SN_1** (sau SN_1).

În reacțiile SN_1 **viteza de reacție depinde doar de concentrația halogenurii de alchil** și este independentă de concentrația apei, deci SN_1 este o reacție de ordin I:

$$v = k_1 \cdot [\text{RX}]$$

Multe reacții organice decurg în mai multe etape, fiecare din acestea având viteza ei. Etapa cea mai lentă (cu viteza cea mai mică) este denumită **etapă determinantă de viteză** (sau **limitativă de viteză**). Viteza reacției totale nu poate fi mai mare decât viteza etapei celei mai lente. În reacția SN_1 , de ex. reacția $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ cu HBr , faptul că nucleofilul nu apare în ecuația de viteză înseamnă că alcoolul este implicat într-o reacție **unimoleculară determinantă de viteză**. Nucleofilul este și el implicat în reacție, dar în altă etapă, mai rapidă.



1 Gruparea $-\text{OH}$ este protonată de HBr .

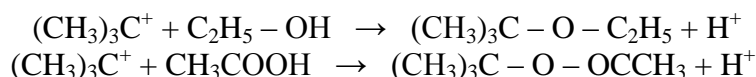
2 Disocierea **spontană** a alcoolului protonat decurge într-o **etapă lentă, determinantă de viteză**, cu formarea unui **intermediar carbocation** și a apei.

3 Intermediarul carbocation reacționează cu ionul bromură într-o **etapă rapidă**, cu formarea produsului de substituție neutru.

Spre deosebire de reacția SN_2 , unde grupa eliminată este dislocuită în același timp cu apropierea reactantului nucleofil, reacția SN_1 se produce cu pierderea grupei eliminate **înainte** de apropierea nucleofilului. Disocierea alcoolului este **spontană**, cu formarea unui carbocation terțiar, într-o etapă lentă, determinantă de viteză, iar intermediarul carbocation reacționează apoi imediat cu nucleofilul. **Nucleofilul nu este reactant în etapa careia i se măsoară viteza.**

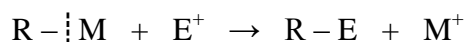
Teoretic, deoarece intermediarul de reacție este un carbocation, cu structură plană (deci achiral), **produsul de reacție va fi achiral**. Chiar dacă plecăm de la un enantiomer al unui reactant chiral, carbocationul intermediar poate reacționa cu nucleofilul pe ambele fețe, deci produsul de reacție ar trebui să fie **racemic**. În realitate se obține un mic *exces enantiomeric* pentru enantiomerul opus (ex. pentru enantiomerul R dacă se pleacă de la enantiomerul S), deoarece grupa eliminată ecranează parțial una dintre fețele intermediarului carbocation.

Se cunosc numeroase exemple de reacții de ambele tipuri. Atunci când R este un alchil primar (ex. metil, etil) este favorizat mecanismul SN2, iar când R este un alchil terțiar este favorizat mecanismul SN1. În majoritatea reacțiilor SN1, reactantul Y este chiar dizolvantul. Asemenea reacții se numesc **solvolize** [Nenițescu, p. 185]. Dacă în loc de apă dizolvantul este un alcool, se obține ca produs de reacție un eter (**alcooliză**); cu un acid carboxilic se obține un ester (**acidoliză**):



6. Reacții de substituție – Substituția electrofilă

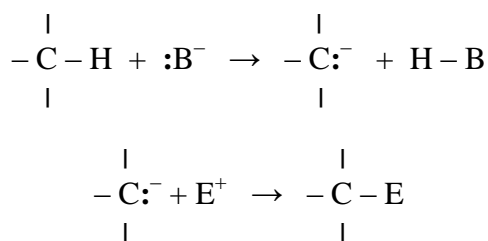
Prin contrast cu reacțiile de substituție nucleofilă, în reacțiile de **substituție electrofilă** (simbol **SE**), grupa incidentă E este o grupă deficientă în electroni, adesea un ion pozitiv [Nenițescu, p. 195]:



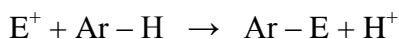
Reactanții electrofili, E, sunt:

- proton (cedat de un acid);
- ioni pozitivi de halogen (Cl^+ , Br^+ , I^+ cedați de o moleculă de halogen sau de compuși halogenați, cu halogenul polarizat pozitiv);
- ioni pozitivi proveniți din acizi ca NO_2^+ , RCO^+ (ioni de aciliu);
- carbocationi R^+ sau molecule organice cu polarizarea pozitivă la atomul de carbon;
- molecule neutre deficiente în electroni, ca SO_3 și CO_2 , sau posedând grupe polarizate sau polarizabile cu carbon pozitiv ($\text{C} = \text{O}$ și $-\text{C}\equiv\text{N}$);
- agenți oxidanți, cum sunt ionii de dicromat și permanganat, ozonul, ionii metalelor tranziționale în stare de oxidare superioară (ex. Fe^{3+}).

Prin analogie cu reacțiile de substituție nucleofilă la carbonul saturat, sunt posibile și printre reacțiile de **substituție electrofilă la carbonul saturat două mecanisme diferite**. Unul dintre ele, **mecanismul bimolecular SE2** implică atacul unui reactant electrofil în același timp cu eliminarea grupei expulzate. Reacțiile de acest tip sunt rare. **Mecanismul unimolecular, SE1**, constă în formarea unui carbanion prin cedarea unui proton de către reactantul inițial, unei baze; carbanionul reacționează apoi cu reactantul electrofil propriu-zis:



Reacțiile de substituție electrofilă sunt caracteristice compușilor aromatici. Prin norul său de electroni π , benzenul are afinitate pentru reactanți electrofili (deficitari în electroni) [Avram, p. 275]. Ecuația generală a **substituției electrofile aromatice** este [Nenișescu, p. 332]:

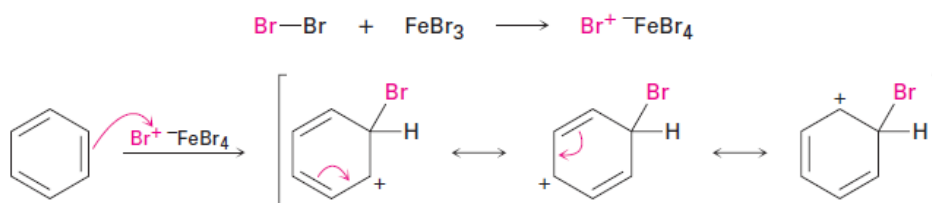


în care un proton din compusul aromatic este înlocuit cu reactantul electrofil E^+ .

De obicei, reactanții utilizați în reacțiile de substituție aromatică (halogenare, alchilare, nitrare, sulfonare, acilare etc.) nu reacționează cu compusul aromatic dacă nu este prezent un acid tare sau un catalizator. Rolul acestuia este *de a transforma reactantul într-o formă activă, electrofilă*, reprezentată mai sus prin E^+ . De aceea, se disting *două etape* distincte ale reacțiilor de substituție:

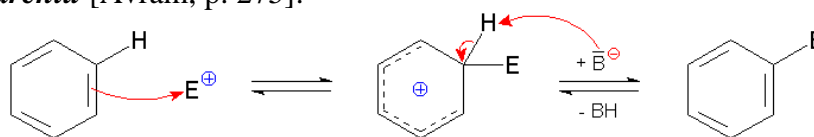
- *producerea formei active electrofile*, printr-o reacție de echilibru a agentului de substituție cu mediul de reacție;
- *reacția de substituție propriu-zisă*.

De exemplu, la halogenarea aromatelor, clorul sau bromul nu reacționează direct cu benzenul uscat, la temperatura camerei și întuneric, dar dacă se adaugă cantități catalitice de $FeCl_3$, $AlCl_3$, $FeBr_3$, $AlBr_3$ etc., începe imediat o reacție energetică. Halogenurile metalice formează compuși complecși cu ionii de halogen, deci **molecula de halogen este puternic polarizată**. Ionii negativi se leagă temporar de catalizator, iar cei pozitivi reacționează imediat cu compusul aromatic.



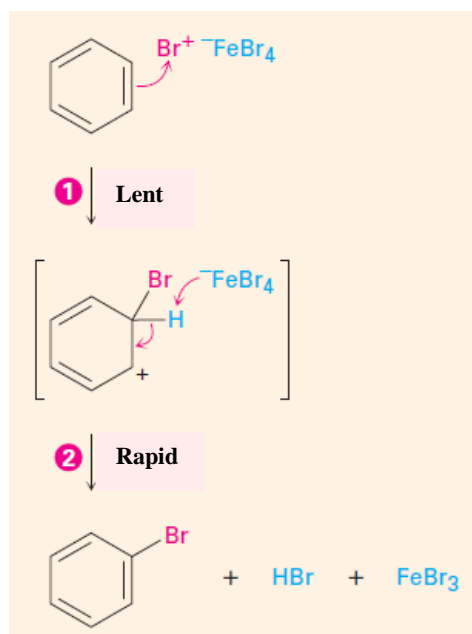
Intermediarul de reacție obținut este un carbocation nearomatic și are trei forme de rezonanță.

Etapa de substituție propriu-zisă decurge prin adăugarea reactantului electrofil la nucleul aromatic, cu formarea unui intermediar instabil, urmată de eliminarea unui proton din acest intermediar către mediul de reacție. În intermediarul de reacție (carbocation nearomatic, cu trei forme de rezonanță, vezi mai sus), substituenții E (Br în exemplul de mai sus) și H sunt legați de unul din atomii de carbon ai nucleului prin legături σ [Nenișescu, p. 336]. Acest atom de carbon trece de la starea de hibridizare sp^2 la sp^3 , cu simetrie tetraedrică. Cei doi substituenți sunt situați într-un plan perpendicular pe planul inelului. La formarea legăturii Ar - E, doi din cei șase electroni π ai nucleului aromatic se localizează la un atom de carbon. Prin aceasta, sextetul aromatic este desființat, iar cei patru electroni π rămași se repartizează între cinci atomi de carbon, formând un cation extins, pentadienic, stabilizat prin conjugare, numit **ion de benzenoniu** sau **de areniu** [Avram, p. 275]:



Faptul că ionul intermediar de benzenoniu elimină un proton și nu adăunează particula nucleofilă a reactantului (Br^- , cu formarea unui produs de adăune) are cauze energetice: prin eliminarea protonului se reface sextetul aromatic cu energie de conjugare mare, deci foarte stabil.

Mecanismul total al reacției este [McMurry, p. 549]:



1 O pereche de electroni de la inelul benzenic atacă ionul de brom cu sarcină pozitivă, formând o legătură C – Br și ionul intermediar nearomatic.

2 O bază îndepărtează H^+ din intermediarul carbocation, cei doi electroni din legătura C – H se deplasează din nou pentru a re-forma inelul aromatic și se formează produsul de reacție neutru.

Dacă reacția de substituție se produce în molecula unui *derivat monosubstituit al benzenului*, locul pe care îl va ocupa noul substituent va depinde numai de natura substituentului pre-existent în moleculă, nu și de a celui nou introdus [Nenișescu, p. 339].

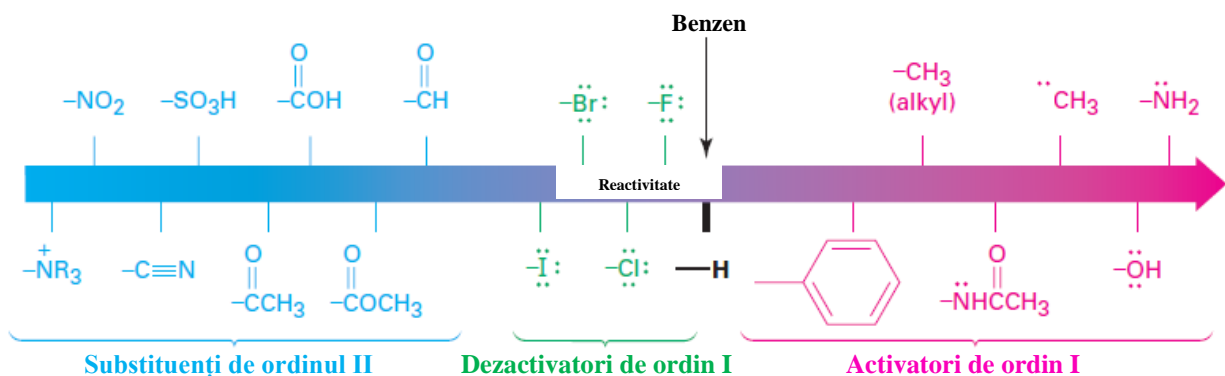
Substituentul pre-existent are două efecte [McMurry, p. 560]:

- influențează **reactivitatea** inelului aromatic. Unii substituenți îl activează, făcându-l mai reactiv decât benzenul, alții îl dezactivează. De ex. în nitrarea aromatică, pre-existența unei grupe – OH face inelul aromatic de 1000 de ori mai reactiv decât benzenul, în timp ce prezența unei grupe – NO_2 face inelul de 10 milioane de ori mai puțin activ.

- influențează **orientarea** reacției. Cei trei izomeri posibili (*orto*, *meta* și *para*) nu se formează în cantități egale, natura substituentului pre-existent determinând poziția celui de-al doilea substituent. De exemplu, prin nitrarea toluenului se obține un amestec de *orto*- și *para*-nitrotoluen (cu foarte puțin *meta*-nitrotoluen). Prin nitrarea nitrobenzenului, se obține *meta*-dinitrobenzen (și foarte puțin din izomerii *orto* și *para*).

Se numesc **substituenți de ordinul I** grupele care au tendința de a orienta substituția în pozițiile *orto* și *para*. Ei pot fi de două tipuri: activatori ai inelului benzenic (grupele alchil, OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2) și dezactivatori (halogenii). Substituenții de ordinul I au, cu excepția grupelor alchil, electroni neparticipanți la atomul legat direct de nucleul aromatic. Acest tip de substituenți (cu excepția halogenilor, care au efect slab dezactivator) *ușurează substituția și măresc reactivitatea nucleului* în care se află, deoarece donează electroni inelului aromatic, îmbăgățindu-l în electroni (vezi *efectul de conjugare*). Acest efect stabilizează intermediarul carbocation și crește viteza reacției de substituție electrofilă.

Se numesc **substituenți de ordinul II** grupele care orientează substituția în poziția *meta*: NO_2 , SO_3H , COOH , CHO , COR , CN . Substituenții de ordinul II *îngreunează substituția și micșorează reactivitatea moleculei*, deoarece atrag electroni dinspre inelul aromatic (vezi *efectul de conjugare*), ceea ce destabilizează intermediarul carbocation.



Efectul de orientare este determinat de variația densității de electroni în anumite poziții ale nucleului benzenic, variație ce este dictată de efectele inductive și de conjugare ale substituenților. La substituenții care au electroni neparticipanți, peste efectul inductiv se suprapune un efect de conjugare între electronii π ai inelului benzenic și cei ai substituentului, care **primează în toate cazurile**. Cele două efecte pot acționa în sens contrar (**efect inductiv atrăgător de electroni** și **efect de conjugare donor de electroni** datorat electronilor neparticipanți, ca în cazul grupelor OH sau NH_2), dar **efectul mai puternic (cel de conjugare) va domina**. În cazul grupelor alchil, efectul de orientare este influențat de efectul inductiv donor de electroni, care se suprapune peste cel de **hiperconjugare**. Substituția electrofilă se produce cu viteza cea mai mare în pozițiile în care densitatea de electroni este maximă.

7. Reacții de substituție – Substituția radicalică (homolitică)

Reacțiile de **substituție radicalică** decurg conform **mecanismului homolitic înlănțuit** descris mai sus (vezi cap. 3 din acest curs), ce cuprinde trei etape [Avram, p. 115]:

- o **reacție de inițiere** în care se formează atomi sau radicali liberi;
- un șir de **reacții de propagare** a lanțului, care se repetă de nenumărate ori (uneori de 10^4 – 10^5 ori), în care se păstrează starea de radical;
- **reacții de întrerupere**, în care starea de radical dispare prin recombinarea a doi radicali sau atomi liberi.

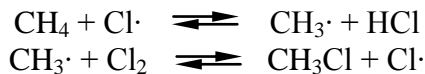
Halogenarea directă a hidrocarburilor saturate este un exemplu de astfel de reacție. Cele trei etape sunt:

- **reacția de inițiere:**



În acest proces, inițierea poate fi **fotochimică** sau **termică**. Molecula care disociază este cea de clor, deoarece disocierea metanului necesită energii mai mari.

- **reacții de propagare:**



Atomii liberi de clor, formați în concentrație mică în etapa de inițiere, reacționează cu molecule de metan extrăgând câte un atom de hidrogen. Se formează o moleculă stabilă de HCl și un radical liber metil. Acesta la rândul lui reacționează cu o moleculă de clor, extrăgând un atom de clor. Se formează o moleculă de clorură de metil și se reformează un radical clor, care reia lanțul de reacție.

- **reacții de întrerupere:**





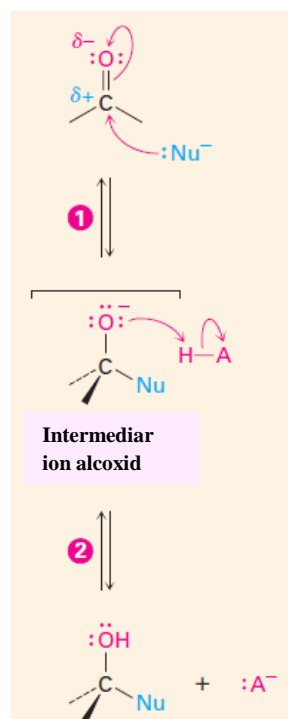
Acestea sunt reacții normale de stabilizare ale radicalilor liberi, prin recombinaare sau prin dimerizare. Ele au loc cu degajare de energie, de aceea se produc de obicei pe peretele vasului sau în prezența altei molecule care să preia energia eliberată.

8. Reacții de adădire – Adădire nucleofilă

Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π . În *reacțiile de adădire* se desface legătura π și se creează două noi legături σ , câte una la fiecare atom din legătura dublă inițială, păstrându-se legătura σ inițială. În cursul acestui proces are loc o *rehibridizare* a atomilor de carbon de la sp^2 în sp^3 , iar molecula își schimbă configurația plană într-una cu carbon tetraedric.

Deși inițial s-a crezut că reacțiile de adădire la legăturile duble $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{O}$ etc. constau în fixarea simultană a doi atomi sau radicali ai reactantului la atomii legăturii multiple, s-a dovedit că adădirea se produce în două etape consecutive [Nenișescu, p. 197].

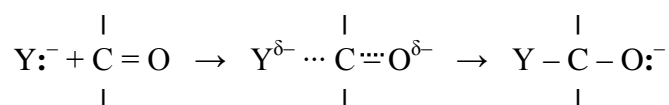
Reacția de *adădire nucleofilă* este *specifică legăturilor $\text{C} = \text{O}$* . În prima etapă are loc un atac nucleofil al reactantului la carbon [McMurry, p. 704], iar apoi protonarea intermediarului:



1 Un nucleofil cu sarcină negativă Nu^- se adădonează la carbonul electrophil și împinge electronii π din legătura $\text{C} = \text{O}$ către oxigen, formând un intermediar ion alcoxid.

2 Intermediarul alcoxid este protonat, fie de către acidul $\text{H} - \text{A}$ din mediul de reacție, fie de către solvent, cu formarea produsului netru, alcool.

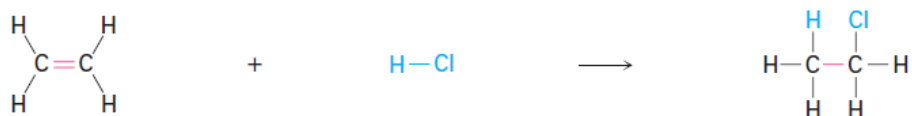
Atacul reactantului nucleofil la atomul de carbon al grupei CO este favorizat de deplasarea de electroni normală din legătura $\text{C} = \text{O}$ (vezi *efectul electromer dinamic*) prin care atomul de carbon este pozitivat [Nenișescu, p. 197]. Starea de tranziție a reacției de adădire este foarte asemănătoare cu cea a reacțiilor $\text{S}_{\text{N}}2$:



9. Reacții de adădire – Adădii electrolile

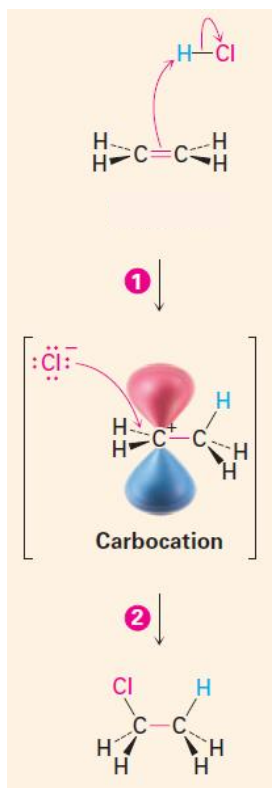
Spre deosebire de dubla legătură C = O, dubla legătură C = C din alchene este atacată de *reactanții electrolili* și este insensibilă față de reactanții nucleofili [Nenișescu, p. 198]. Această insensibilitate este explicată prin norul de electroni π al legăturii duble, care protejează atomii de carbon împotriva atacului unui reactant nucleofil, acționând în același timp ca *donor de electroni* (bază Lewis). În legătura C = O atomul de carbon este mult mai puțin protejat, datorită efectului E_s de deplasare a electronilor π înspre atomul de oxigen.

Un exemplu tipic de adădire electrolilă este adădita hidracizilor (de ex. HCl) la alchene (de ex. etenă):



Datorită electronilor din legătura π , care sunt localizați deasupra și sub planul moleculei, **legătura dublă este un centru nucleofil**, iar chimia alchenelor este dominată de reacțiile cu reactanți electrolili. HCl este un acid puternic, care poate dona protonul (H^+ , **electrolil**) cu ușurință. Astfel, reacția este una tipică între un nucleofil și un electrolil.

Reacția începe atunci când alchena cedează o pereche de electroni (din legătura C = C) către HCl, cu formarea unei noi legături C – H și a anionului Cl^- (vezi săgețile din mecanismul de mai jos). La formarea legăturii C – H cu unul dintre atomii din legătura dublă C = C, celălalt atom de carbon va avea o sarcină pozitivă (deoarece și-a pierdut electronul care îi aparținea din legătura π și are doar șase electroni de valență). Carbocationul este, la rândul lui, **electrolil** și poate accepta să formeze o legătură cu anionul Cl^- (**specia nucleofilă** în această etapă) [McMurry, p. 149].



1 Un atom de hidrogen din **electrolilul HCl** este atacat de electronii π ai **dublei legături (specia nucleofilă)**, cu formarea unei noi legături C – H. Celălalt atom de carbon va rămâne cu o sarcină pozitivă și un orbital p vacant. Simultan, cei doi electroni din legătura H – Cl se deplasează la clor, cu formarea anionului clorură.

2 Anionul clorură cedează o pereche de electroni către atomul de carbon cu sarcină pozitivă, formând o legătură C – Cl și produsul de reacție neutru (numit cloroetan sau clorură de etil).

Reținem că electronii se deplasează *de la o specie nucleofilă* (deseori reprezentată *Nu:* sau *Nu:*⁻) *către o specie electrofilă* (*E* sau *E*⁺).

Specia nucleofilă are electronii fie ca pereche de electroni neparticipanți, fie într-o legătură multiplă (electroni π). Dacă este o specie ce posedă inițial o sarcină negativă, după cedarea perechii de electroni devine neutră. Dacă inițial specia nucleofilă este neutră, după cedarea electronilor rămâne cu o sarcină pozitivă [McMurry, p. 150].

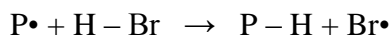
Specia electrofilă poate accepta electronii fie pentru că are o sarcină pozitivă la unul dintre atomi, fie pentru că unul dintre atomi este polarizat pozitiv (are o sarcină parțială δ^+). Dacă inițial avea o sarcină pozitivă, după acceptarea perechii de electroni ea devine neutră. Dacă specia electrofilă era inițial neutră, după acceptarea electronilor va rămâne cu sarcină negativă (la atomul cel mai electronegativ din grupare).

În procesul de deplasare a electronilor trebuie să ne asigurăm că numărul sarcinilor electrice de la reactanți se menține la produsele de reacție. De asemenea, trebuie respectată regula octetului pentru electronii de valență: dacă o pereche de electroni se deplasează spre un atom care are deja opt electroni în stratul de valență (sau doi electroni pentru hidrogen), o altă pereche de electroni se va deplasa, simultan, de la acel atom (vezi etapa 1 a reacției de adiție de mai sus).

10. Adiția radicalică (homolitică)

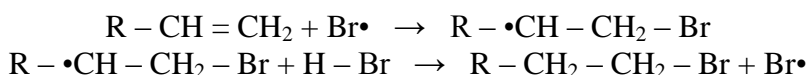
O astfel de reacție poate fi exemplificată prin adiția homolitică a acidului bromhidric la alchene marginale (cu dubla legătură la marginea moleculei) în prezență de peroxizi [Avram, p. 174]. HBr (*nu* și HCl sau HI), în prezență de peroxizi organici la cald sau peroxizi și lumină (la rece) se adăunează la alchenele marginale *anti-Markovnikov*, după un *mecanism radicalic înlănțuit*:

- *inițierea*:



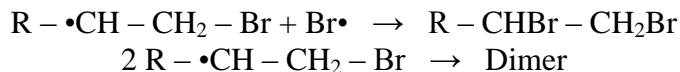
Radicalul P \cdot este obținut prin descompunerea termică sau fotochimică a unor promotori, de obicei peroxizi (C₆H₅COO – OOC C₆H₅). Se obțin radicali C₆H₅COO \cdot care extrag atomii de hidrogen din HBr.

- *propagarea lanțului de reacție*:



Atomii liberi (radicali) de brom se adăunează la carbonul marginal dând naștere unui radical liber secundar, mai stabil. O adiție în sens invers ar conduce la un radical liber primar, mai puțin stabil. Radicalul secundar extrage un atom de hidrogen dintr-o altă moleculă de HBr, cu formarea produsului final de adiție și a unui nou radical de brom.

- *întrerupere*:

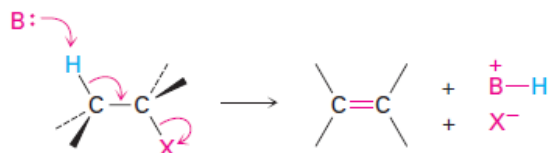


Faptul că HCl și HI nu se adăunează homolitic la alchene se datorează faptului că cele două etape de propagare sunt defavorizate energetic.

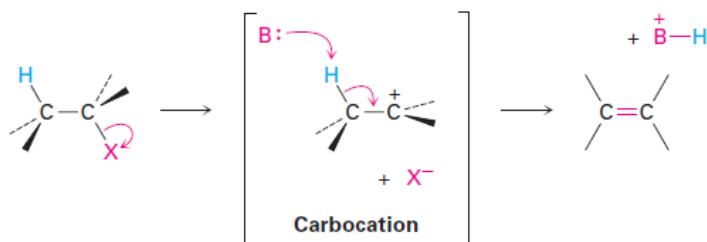
11. Reacții de eliminare

Reacțiile de eliminare decurg, ca și substituțiile, prin *mecanism bimolecular* [Nenițescu, p. 194; McMurry, p. 384] sau prin *mecanism unimolecular*.

În *eliminarea bimoleculară E2*, un ion hidroxil sau un alt reactant bazic, **B:**, extrage un proton de la *atomul de carbon din poziția β față de substituentul X*, iar simultan se elimină X [Nenițescu, p. 194]. Important pentru acest mecanism este faptul că eliminarea protonului și a ionului X^- decurg *sincronizat*. Alchena se obține într-o singură etapă:

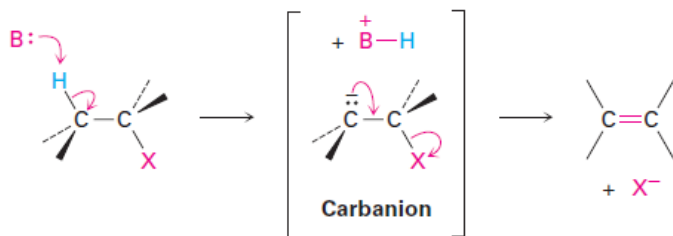


În *eliminarea unimoleculară E1*, etapa cea mai lentă este, ca și la SN1, prima etapă de ionizare. Carbocationul format poate apoi să piardă de la carbonul din poziția β un proton, pe care îl cedează rapid, cu formarea unei alchene. Deoarece viteza de reacție este independentă de concentrația reactantului bazic **B:**, reacția are aceeași viteză în soluție bazică, neutră sau acidă, întocmai ca la SN1.



În mod obișnuit, deoarece decurg prin același intermediar carbocation, reacțiile E1 și SN1 se produc împreună, obținându-se amestecuri de produși de substituție (majoritar) și eliminare [McMurry, p. 392].

Există și un alt mecanism unimolecular, numit *E1cB* (cB = bază conjugată), întâlnit mai ales în cazul în care grupa eliminată este -OH. În acest mecanism extragerea protonului de către bază se produce în prima etapă, cu formarea unui *intermediar carbanion* (baza conjugată a reactantului „acid”), care apoi suferă pierderea X^- pentru a forma alchena [McMurry, p. 384]:



În reacțiile de eliminare se obțin, aproape întotdeauna, amestecuri de alchene ca produși de reacție. Alchena care se formează ca produs majoritar este, de obicei, *cea mai substituită*, adică cea care conține mai multe grupe alchil ca substituenți la carbonii implicați în legătura dublă (*regula lui Zaițev*).

12. Reacții concertate

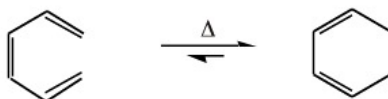
Dienele și polienele dau o serie de reacții caracterizate prin stări de tranziții ciclice, numite generic *reacții periciclice* [Avram, p. 257]. Aceste reacții au loc *termic sau fotochimic*,

sunt insensibile la catalizatori și nu implică intermediari ionici sau radicalici precum mecanismele discutate anterior. Transformarea legăturilor reactanților în legăturile produșilor de reacție se face lent și simultan, printr-un **mecanism concertat**.

Există trei tipuri de reacții concertate: *reacțiile electrociclice*, *sintezele dien* și *transpozițiile Cope* (transpoziții sigmatropice). Condițiile în care au loc aceste reacții, termic sau fotochimic, sunt dictate de numărul de electroni π ai sistemului care reacționează.

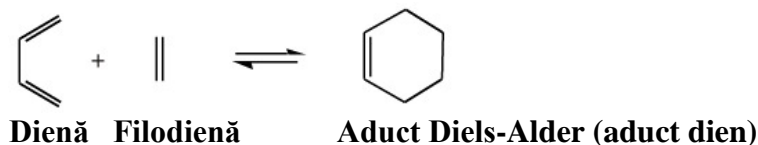
A. Reacții electrociclice

Reacțiile electrociclice reprezintă închideri și deschideri de ciclu:



Hexatriena se ciclizează termic la 1,3-ciclohexadienă, iar reacția inversă se produce fotochimic. Polienele cu $4n$ electroni π ($n = 1, 2, 3$ etc.) se ciclizează fotochimic, iar procesul invers are loc termic. Polienele cu $4n+2$ electroni π se ciclizează termic, iar deschiderea de inel are loc fotochimic.

B. Sinteze dien. Reacții de cicloadiție 4 + 2 (reacții Diels-Alder)



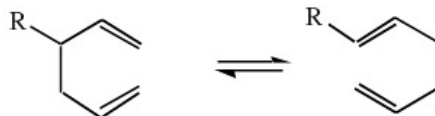
O reacție caracteristică a 1,3-dienelor aciclice și ciclice constă în adiția 1,4 a acestora la alchene (**cicloadiție 4+2**), cu formarea unor compuși cu inel de 6 atomi având o legătură dublă în pozițiile 2,3 ale dienei inițiale (derivați de ciclohexenă). Reacția poartă numele descoperitorilor ei – **reacție Diels–Alder** (premiul Nobel pentru chimie în 1950) sau **sinteză dien**. Procesul este extrem de util în sintezele organice deoarece formează două legături C – C într-o singură etapă și este una din puținele metode generale de obținere a moleculelor ciclice [McMurry, p. 492]. În starea de tranziție, cei doi atomi de carbon de la alchenă, C1 și C4 de la dienă se rehibridizează de la sp^2 la sp^3 pentru a forma legăturile simple, în timp ce C2 și C3 de la dienă rămân hibridizați sp^2 și formează dubla legătură în produsul ciclohexenă.

Cei doi parteneri în reacție, **diena și filodiena**, pot fi de diverse tipuri. Drept **componentă dienică** pot funcționa butadiena și derivații ei substituiți, sau 1,3-ciclodiene (ciclopentadiena, ciclohexadiena etc.). Drept **filodiene** pot funcționa alchene, de obicei substituite cu grupe atrăgătoare de electroni (CHO, COOR etc.). Etena reacționează foarte lent, dar filodiene reactive sunt anhidrida maleică, acroleina etc.

O caracteristică importantă a reacției este **stereospecificitatea** ei, adică se formează un singur stereoizomer. Dacă reacția este realizată cu o *cis*-filodienă, se obține doar *cis*-derivatul de ciclohexenă.

C. Transpoziția Cope. Transformări sigmatropice

Dienele cu legături duble în pozițiile 1,5 suferă la încălzire o izomerizare în urma căreia legătura σ din poziția 3,4 migrează în poziția terminală 1,6, simultan cu migrarea sistemului de legături duble:



Transpoziția Cope face parte din categoria de reacții cunoscute ca *transformări* sau *migrări sigmatropice* (*tropein* = a se mișca).

Rezumatul cursului

Reacțiile specifice compușilor organici sunt reacții în care se modifică covalențe: **adiții**, **substituții**, **eliminări** și **rearanjări**. **Reacțiile de adiție** apar atunci când doi reactanți conduc la un singur produs de reacție. **Reacțiile de substituție** apar atunci când între doi reactanți se produce un schimb de grupări, pentru a se forma noi produși. **Reacțiile de eliminare** pot fi considerate ca inversul reacțiilor de adiție. Ele apar atunci când molecula unui reactant se rupe, cu formarea a două produse de reacție dintre care unul este, de obicei, o moleculă mică (de ex. apă sau un hidracid). **Reacțiile de rearanjare** apar atunci când se produce o reorganizare a legăturilor dintre atomii unei molecule pentru a se obține un compus izomer.

Descrierea în detaliu a modului în care se produce o reacție se numește **mecanism de reacție** (ce legături se rup și în ce ordine, ce legături se formează și în ce ordine, care sunt vitezele relative ale etapelor de reacție).

Ruperea unei legături covalente de doi electroni se poate realiza în două moduri: **homolitic** și **heterolitic**. La ruperea **homolitică** fiecare fragment (atom sau radical) păstrează unul din electroni, iar reacțiile se numesc **reacții homolitice** sau **radicalice**. La ruperea **heterolitică** unul dintre fragmente rămâne cu perechea de electroni (de cele mai multe ori ca ion negativ), iar celălalt este deficient în electroni (în mod obișnuit ca ion pozitiv). Reacțiile se numesc **reacții heterolitice**, **polare** sau **ionice**.

Intermediarii de reacție pot fi de patru tipuri: **radicali liberi**, $R\cdot$; **carbocationi**, R^+ ; **carbanioni**, R^- ; **carbene**, $R_2C:$. **Radicali liberi** au la unul din atomii de carbon un orbital *p* nehibridizat ocupat cu un singur electron, sunt **neutri** din punct de vedere electric și **foarte reactivi**. **Carbocationii** au la unul din atomii de carbon un orbital *p* nehibridizat, **neocupat** și au **sarcină pozitivă**. **Carbanionii** au la unul din atomii de carbon un orbital ocupat cu doi electroni și au **sarcină negativă**. **Carbenele** sunt intermediari **fără sarcină**, care conțin un atom de carbon legat de alți doi atomi prin legături σ , având doi electroni ($R_2C:$).

Reacțiile homolitice (radicalice) decurg prin trei etape: **inițiere**, **propagare** și **terminare (întrerupere)**. În **etapa de inițiere** se formează primii radicali prin ruperea unei covalențe (reacție endotermă). În **etapa de propagare** lanțul de reacție continuă prin formarea de noi radicali. În **reacțiile de terminare (întrerupere)** dispare starea de radical prin combinarea a doi radicali.

Reacțiile heterolitice se produc datorită **atracției electrice** dintre centrii cu sarcină pozitivă și negativă ai grupelor funcționale din molecule. Speciile bogate în electroni se numesc **nucleofile**, iar speciile deficiente în electroni se numesc **electrofile**.

O reacție în care există o dependență directă (liniară) între viteză și concentrațiile a două specii de reactanți, se numește **reacție de ordinul II (bimoleculară)**. O reacție de substituție nucleofilă de ordinul II se notează **SN2** și are loc într-o singură etapă. Pentru că nucleofilul vine dintr-o parte a substratului iar gruparea înlocuită pleacă de pe cealaltă parte, reacția se produce cu **inversarea configurației stereochemice**.

În reacțiile **SN1** viteza de reacție depinde doar de concentrația unuia dintre reactanți, deci SN1 este o reacție de ordin I, ce se produce cu pierderea **spontană** a grupei eliminate **înainte** de apropierea nucleofilului. Etapa cea mai lentă a unei reacții este denumită **etapă determinantă de viteză**. În reacția SN1, faptul că nucleofilul nu apare în ecuația de viteză înseamnă că nucleofilul este implicat într-o etapă mai rapidă a reacției. Produsul de reacție este un amestec **racemic** sau cu un mic **exces enantiomeric** pentru enantiomerul cu configurație opusă celei a reactantului.

Reacțiile de **substituție electrofilă** sunt caracteristice compușilor aromatici. În prima etapă reactantul este transformat în forma activă, electrofilă, (E^+). În etapa a doua are loc reacția rapidă a electrofilului cu compusul aromatic, cu formarea unui intermediar instabil (**ion de benzenoni** sau **de areniu**), care apoi elimină un proton. Atomul de carbon la care are loc substituția trece temporar de la hibridizarea sp^2 la sp^3 , iar după eliminarea protonului revine la hibridizarea sp^2 . Dacă reacția de substituție se produce în molecula unui **derivat monosubstituit al benzenului**, locul pe care îl va ocupa noul substituent va depinde numai de natura substituentului pre-existent în moleculă. **Substituenții de ordinul I** sunt grupe care au tendința de a orienta substituția în pozițiile *orto* și *para*. **Substituenții de ordinul II** sunt grupe care orientează substituția în poziția *meta*. Efectul de orientare este determinat de variația densității de electroni în anumite poziții ale nucleului benzenic, variație ce este dictată de efectele inductive și de conjugare ale substituenților. Substituția electrofilă se produce cu viteza cea mai mare în pozițiile în care densitatea de electroni este maximă.

Reacțiile de **substituție radicalică** decurg conform **mecanismului homolitic înlănțuit**.

În **reacțiile de adiție** se desface legătura π și se creează două noi legături σ , câte una la fiecare atom din legătura dublă inițială, păstrându-se legătura σ inițială. În cursul acestui proces are loc o **rehibridizare** a atomilor de carbon sp^2 în sp^3 , iar molecula își schimbă configurația plană într-una cu carbon tetraedric.

Reacția de **adiție nucleofilă** este **specifică legăturilor $C = O$** . În prima etapă are loc un atac nucleofil al reactantului la carbon, urmată de protonarea intermediarului.

Reacția de **adiție electrofilă** este **specifică legăturilor $C = C$** . Datorită electronilor din legătura π **legătura dublă este un centru nucleofil**. De exemplu, în adiția HCl la o alchenă reacția începe atunci când alchena cedează o pereche de electroni (din legătura $C = C$) către HCl, cu formarea unei noi legături $C - H$, iar celălalt atom de carbon va avea o sarcină pozitivă. Carbocationul este, la rândul lui, **electrofil** și poate accepta să formeze o legătură cu anionul Cl^- (**specia nucleofilă** în această etapă).

Adiția radicalică (homolitică) se produce la alchene marginale după un mecanism **anti-Markovnikov, radicalic înlănțuit**, în prezență de peroxizi. Radicalii se adăunează la carbonul marginal al dublei legături cu formarea unui radical liber secundar, care apoi extrage un atom de hidrogen dintr-o altă moleculă, cu formarea produsului final de adiție și a unui nou radical.

Reacțiile de eliminare decurg prin **mecanism bimolecular** sau **unimolecular**. În **eliminarea bimoleculară E2**, un reactant bazic extrage un proton de la **atomul de carbon din poziția β** față de substituentul X, cu eliminarea simultană a lui X. În **eliminarea unimoleculară E1**, etapa cea mai lentă este prima etapă de ionizare. Carbocationul format poate apoi să piardă rapid de la carbonul din poziția β un proton, cu formarea unei alchene. Mecanismul **E1cB** este întâlnit mai ales în cazul în care grupa eliminată este $-OH$. În acest mecanism extragerea protonului de către bază se produce în prima etapă, cu formarea unui **intermediar carbanion**, care apoi suferă pierderea X^- pentru a forma alchena. Alchena care se formează în reacțiile de eliminare este, de obicei, **cea mai substituită (regula lui Zaitsev)**.

Reacțiile periciclice sunt caracterizate prin stări de tranziții ciclice, sunt insensibile la catalizatori și nu implică intermediari ionici sau radicalici. Transformarea legăturilor reactanților în legăturile produsilor de reacție se face lent și simultan, printr-un **mecanism concertat**. Există trei tipuri de reacții concertate: **reacțiile electrociclice**, **sintezele dien** și **transpozițiile Cope**. **Reacțiile electrociclice** reprezintă închideri și deschideri de ciclu. **Sinteza dien (Diels-Alder)** este o reacție de adiție 1,4 a unei diene la o alchenă (**cicloadiție 4+2**). **Transpoziția Cope** este o

reație de izomerizare a dienelor cu legături duble în pozițiile 1,5, simultan cu migrarea sistemului de legături duble.

Bibliografie

1. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 1, Editura Academiei RSR, București
2. McMurry, J., Organic Chemistry (2008). 7th ed., Thomson Brooks/Cole
3. Nenișescu, C. D., Chimie Organică, vol I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980