

Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi

Tema 8 – Alchene. Nomenclatură, structură. Proprietăți chimice

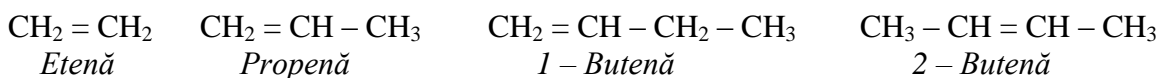
Alchenele sunt hidrocarburi care conțin duble legături carbon – carbon ca grupare funcțională. Se spune că acești compuși sunt *nesaturați* deoarece nu conțin numărul maxim de atomi de hidrogen. Sunt cunoscute și sub numele de *olefine*, o denumire veche care derivă din faptul că primul termen al seriei de alchene alifatică, etena (C_2H_4), era numită gaz olefiant (în latină: *oleum* = ulei + *facio* = a face), deoarece hidrocarbura gazoasă reacționează cu clorul formând un compus uleios (dicloretan, $C_2H_4Cl_2$) [Avram 1983, p. 150].

Alchenele au gormula generală C_nH_{2n} .

Alchenele se împart, în funcție de natura catenei, în alchene *aciclice* și alchene *ciclice* (cicloalchene), iar în funcție de numărul de legături duble, în mono-, di-, tri- sau polialchene.

Nomenclatură

Numele monoalchenelor se formează din numele alcanilor cu același număr de atomi de carbon, prin înlocuirea sufixului *an* cu *enă* (sau *ilenă*). Poziția legăturii duble se notează printr-o cifră care indică numai poziția atomului de carbon cu numărul cel mai mic al legăturii:



Numele cicloalchenelor se formează din numele cicloalcanilor cu același număr de atomi de carbon, în același mod ca și în seria aciclică.

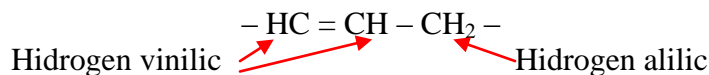


Alchenele prezintă *izomerie geometrică* (vezi acolo). Cicloalchenele sunt de obicei *cis*-alchene din cauza ciclului. Cele cu inele mici ($C_3 - C_4$) se numesc *alchene tensionate*.

trans-Cicloalchenele sunt posibile la cicluri mai mari de 8 atomi. Două duble legături trans pot exista în cicluri cu cel puțin 18 atomi de carbon.

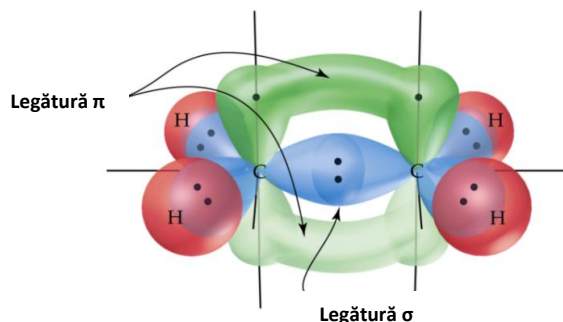
Nomenclatura convențională pentru *alchenele care au substituenți diferiți* se bazează pe *regulile de prioritate Cahn – Ingold – Prelog* (vezi acolo), și cuprinde configurații *Z* și *E*.

Atomii de hidrogen legați de un atom de carbon hibridizat sp^2 al legăturii duble se numesc *hidrogeni* (sau protoni) *olefinici*. Gruparea $-CH = CH_2$ se numește grupă vinil, iar atomii de hidrogen se numesc *vinilici*. Atomii de hidrogen legați de carbonul vecin (α) cu dubla legătură, poziție numită alilică, se numesc *hidrogeni alilici*:



Structură

Etena, C_2H_4 , cel mai simplu reprezentant al clasei alchenelor, este formată din doi atomi de carbon hibridizați sp^2 , uniți între ei printr-o legătură dublă ($\sigma + \pi$) și cu câte doi atomi de hidrogen fiecare, prin legături simple $\sigma sp^2 - s$ [Avram 1983, p. 152].



Cei patru electroni care ocupă legătura dublă nu sunt echivalenți între ei. Doi dintre ei ocupă un orbital de legătură σ între cei doi atomi de carbon hibridizați sp^2 (legătură $\sigma sp^2 - sp^2$). Ceilalți doi electroni se află într-un orbital molecular π format prin întrepătrunderea laterală a celor doi orbitali p nehibridizați ai atomilor de carbon. Orbitalii moleculari de antilegătură π^* nu sunt ocupați cu electroni, putând fi ocupați numai în starea excitată a moleculei (de ex. prin absorbția unei cuante de lumină).

Datorită hibridizării sp^2 trigonale a atomilor de carbon întreaga moleculă este plană. Orbitalul molecular π se află într-un plan perpendicular pe planul moleculei, cu un lob deasupra și altul dedesubtul acestui plan.

Legăturile C – H (și în general C – X) din pozițiile alilice se disting de legăturile similare din catene saturate prin energiile de disociere mai mici (77 kcal față de 91-98 kcal în alcani).

METODE DE SINTEZĂ A ALCHENELOR

Alchenele inferioare (etena, propena, butenele și uneori amestecul de pentene izomere) se obțin în industria petrochimică din hidrocarburi, prin *proces de dehidrogenare sau cracare* [Avram 1983, p. 153].

Cracarea termică a alcanilor conduce mai ales la *reacții de dehidrogenare* pentru alcanii inferiori, în timp ce la alcanii superiori (peste C_5) sunt favorizate *reacțiile de rupere a catenei* (vezi mecanismul la cursul despre alcani). *Cracarea catalitică* (catalizatori acizi solizi) a diverselor fracțiuni de petrol conduce la obținerea de cantități importante de alchene inferioare.

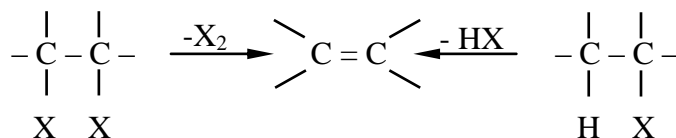
Dehidrogenarea catalitică a alcanilor se realizează prin trecerea alcanilor în fază gazoasă peste un catalizator solid (Cr_2O_3 sau Pt-Sn depuse pe suport de Al_2O_3) la temperatură ridicată (450-600°C). În acest fel se obțin majoritatea alchenelor inferioare.

Izomerizarea alchenelor. În prezența de catalizatori acizi, la temperatură, are loc izomerizarea alchenelor marginale la alchenele izomere ce au legătura dublă în interiorul catenei:



Acestate din urmă sunt mai stabile termodinamic (mai sărace în energie), fiind mai substituie. Reacțiile au loc prin *mecanism ionic*, cu *intermediari carbocationi*, până la atingerea unui echilibru.

Celelalte alchene se obțin prin metode de sinteză generale, prin care se formează legături C = C. Unele metode pornesc de la compuși organici cu *grupe funcționale ușor detașabile* din moleculă, și au la bază *reacții de eliminare* a acestor grupări sub formă de ioni negativi sau molecule neutre:

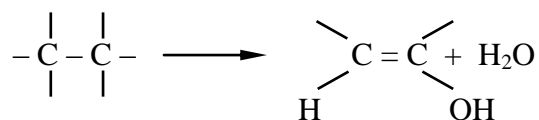


În aceste metode alchena rezultată are același număr de atomi de carbon și același schelet (în cele mai multe cazuri) ca și compusul de la care s-a pornit.

Alte metode au la bază *reacții de condensare* între molecule diferite; acestea permit și construirea de schelete moleculare noi odată cu crearea legăturii duble.

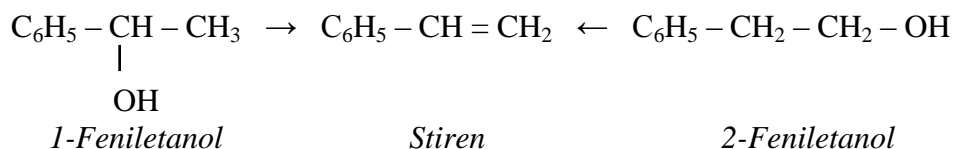
A. Formarea alchenelor prin reacții de eliminare

A.1. Din alcooli, prin eliminare de apă (deshidratarea alcoolilor)

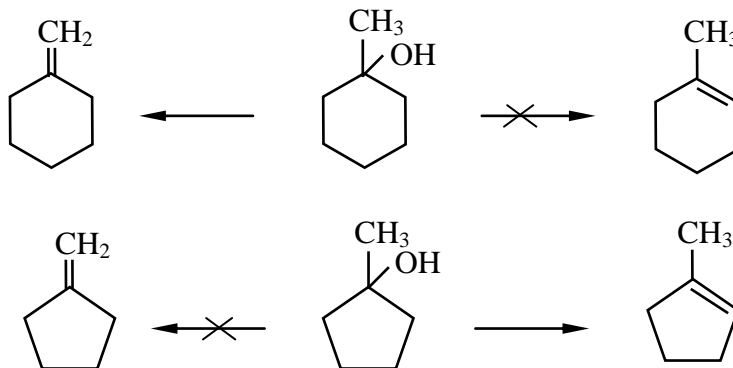


Deshidratarea alcoolilor este una dintre cele mai utilizate metode pentru sinteza alchenelor [Avram 1983, p. 154]. Reacția poate avea loc în *fază omogenă*, la tratarea alcoolului cu acizi minerali tari (ex. acid sulfuric de diferite concentrații, acid fosforic) sau acizi organici tari (acid oxalic, acid toluensulfonic), la temperaturi între 25°C (alcooli terțiari) și 170°C (alcooli primari). Acidul sulfuric se utilizează mai rar (pentru obținerea alchenelor volatile) pentru că produce polimerizarea alchenelor formate. În procedeele industriale reacția are loc în *fază eterogenă*, prin trecerea alcoolului în fază de vapori peste catalizatori solizi (ex. oxid de aluminiu) la 300-400°C.

Ușurința cu care se elimină apa din alcooli scade în ordinea: alcooli terțiari > alcooli secundari > alcooli primari (în concordanță cu stabilitatea carbocationului ce se formează). Alcoolii care conțin o grupă fenil (sau în general un rest aromatic) la atomul de carbon de care este legată grupa hidroxil, elimină apa foarte ușor; de ex:



Alcoolii secundari ciclici începând de la cinci atomi de carbon în ciclu dau cicloalchene. Alcoolii terțiari din seria alcanilor și cicloalcanilor în care eliminarea apei poate avea loc în două moduri dau uneori *amestecuri de alchene*, dar va predomină alchena cea mai stabilă termodinamic (cea mai săracă în energie). În seria ciclică, conform unei reguri generale, la *inelele de șase atomi* predomină alchena cu legătura dublă în afara ciclului (*exociclică*); la *inelele de cinci atomi* de carbon se formează alchena cu legătura dublă în interiorul ciclului (*endociclică*):

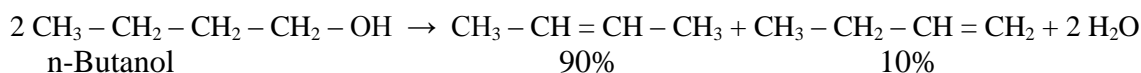


Alcoolii cu inel de patru atomi nu pot fi deshidratați la ciclobutene deoarece au loc izomerizări ale ciclului.

Reacția de deshidratare în cataliză acidă este o *reacție de eliminare E1*, ce se desfășoară prin intermediari carbocationici R^+ , inițiată prin transferul unui proton H^+ de la catalizator și eliminarea grupării HO^- din alcool sub formă de apă (vezi cursul de mecanisme de reacție).

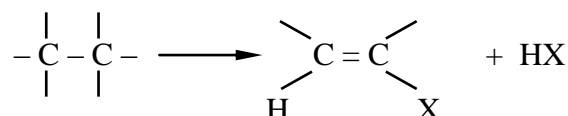
Reacția este *reversibilă*. Sensul reacției depinde de condițiile de reacție: la temperaturi înalte și în prezența acizilor concentrați se produce deshidratarea, iar la temperaturi scăzute și în prezența acizilor diluați se produce hidratarea (obținerea alcoolilor din alchene).

În multe cazuri, în urma deshidratării dubla legătură nu apare la atomul de carbon la care a fost legat grupa hidroxil, datorită reacțiilor de *izomerizare cu migrarea dublei legături*. De ex.:



Izomerizarea se produce în carbocationul intermediar, datorită tendinței carbocationilor de a trece dintr-unul instabil în altul mai stabil, iar eliminarea H^+ se produce în carbocationul stabil. (Mecanismul izomerizării a fost discutat la cursul despre alcani).

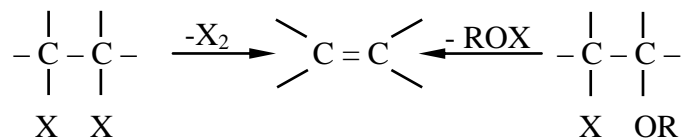
A.2. Din compuși halogenați prin eliminare de hidracid



Halogenurile de alchil și cicloalchil tratate la cald cu baze tari (hidroxid de potasiu în metanol sau etanol) sau cu baze organice (piridină, chinolină) elimină hidracid cu formarea de alchene [Avram 1983, p. 157]. Eliminarea se produce cu ușurință mai mare la halogenurile terțiare, și scade la cele secundare și apoi primare. Reacția este favorizată de prezența unei baze cât mai tari și de temperatură mai ridicată.

Dacă prin eliminarea HX se pot forma mai multe alchene, este favorizată formarea alchenei celei mai substituie. *Mecanismul de reacție este E2*, cu eliminarea simultană a protonului și halogenului.

A.3. Din compuși dihalogenați prin eliminare de halogen cu metale

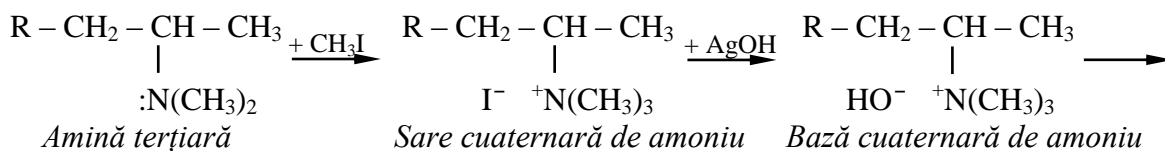


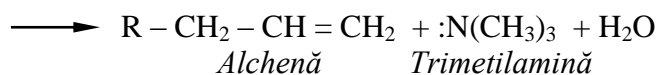
$X = \text{Cl, Br, I}; R = \text{CH}_3, \text{COCH}_3$

Compușii dihalogenați cu atomii de halogen în poziții învecinate (*vicinali*) pot elimina cei doi atomi de halogen prin încălzire cu metale, de ex. *zinc în etanol sau acid acetic* [Avram 1983, p. 158]. Dehalogenarea se produce foarte ușor prin agitarea cu amalgam de litiu a soluției eterice a compusului dihalogenat. Uneori se pot elimina împreună un atom de halogen și o grupare metoxi $\text{CH}_3\text{O}-$ sau o grupă acetoxi $\text{CH}_3\text{COO}-$ aflate învecinat, prin încălzire cu zinc în etanol.

A.4. Din amine terțiare (degradarea Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu)

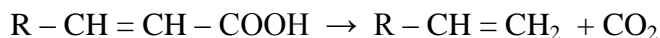
Pornind de la amine terțiare de tipul $R - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, în care R este o grupă alchil sau cicloalchil, se pot obține alchene:





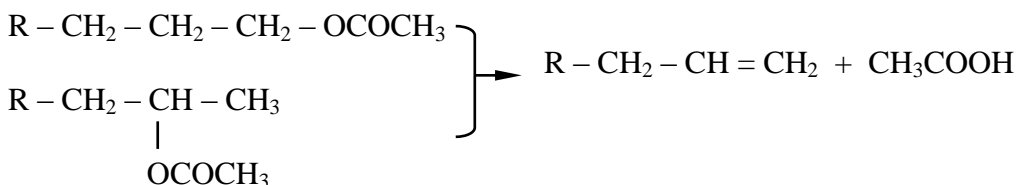
Descompunerea bazelor cuaternare de amoniu se produce prin încălzire la peste 100°C. *Mecanismul reacției este de tip E2.*

A.5. Din acizi α,β-nesaturați, prin decarboxilare



Decarboxilarea acizilor α,β-nesaturați se produce la încălzire (uneori în prezență de baze) [Avram 1983, p. 160].

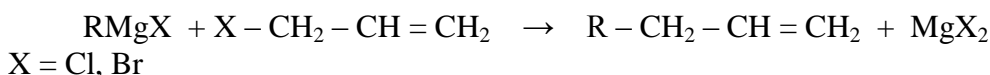
A.6. Din esterii acidului acetic cu alcoolii



Încălzirea uscată (piroliza) a acetatilor conduce mai ales la alchene marginale (1-alchene), care nu pot fi preparate întotdeauna prin deshidratarea alcoolilor [Avram 1983, p. 160].

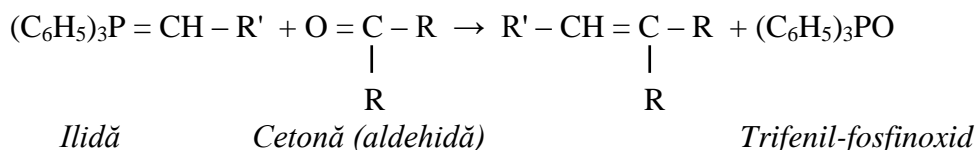
B. Sinteza alchenelor prin reacții de condensare

B.1. Din compuși organomagnezieni și halogenuri de alil



Metoda este utilă pentru sinteza de *alchene marginale* și are loc în eter anhidru [Avram 1983, p. 161].

B.2. Din compuși carbonilici și fosforilide (metoda Wittig)



Metoda Wittig este des folosită pentru obținerea de compuși cu legături duble [Avram 1983, p. 161].

Proprietăți fizice

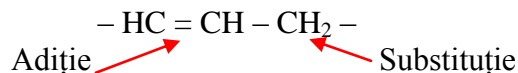
Primii termeni (C₂-C₄) ai alchenelor aciclice și ciclice sunt gaze la temperatura obișnuită; termenii mijlocii (C₅-C₈) sunt lichide, iar cei superiori sunt solide [Avram 1983, p. 164]. Densitățile sunt mai mari decât cele ale alcanilor corespunzători. Punctele de fierbere ale izomerilor *cis* sunt mai ridicate decât ale izomerilor *trans*, din cauza polarității mai mari a acestora din urmă. Punctele de topire sunt mai ridicate la izomerii *trans* decât la izomerii *cis*, datorită simetriei.

Alchenele sunt insolubile în apă și se dizolvă în dizolvanți organici.

Prezența legăturii duble se recunoaște în spectrele IR prin benzi la frecvențe caracteristice, iar atomii de hidrogen legați de atomul de carbon sp² au semnale caracteristice.

Proprietăți chimice

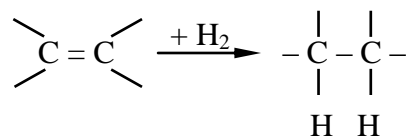
Reacțiile caracteristice ale alchenelor sunt reacții de adiție la legătura dublă C = C și reacții de substituție ale atomilor de hidrogen din poziția alilică [Avram 1983, p. 166].



A. Reacții de adiție la legătura dublă

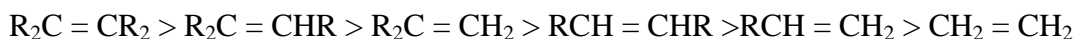
A.1. Adiția hidrogenului. Hidrogenarea catalitică

Alchenele adăuionează hidrogen molecular în prezența unor metale tranziționale cu rol de catalizatori, cu formarea compușilor saturați: din alchene se obțin alcani, din cicloalchene se obțin cicloalcani [Avram 1983, p. 168]. Catalizatorii sunt metale în stare fin divizată, sau dispersate pe suprafața unui suport, care adsorb pe suprafața lor molecula de alchenă și cea de hidrogen. Molecula de hidrogen disociază în atomi liberi de hidrogen, iar alchena se leagă de suprafața prin disocierea legăturii duble. Reacția de hidrogenare are loc pe suprafața metalului.



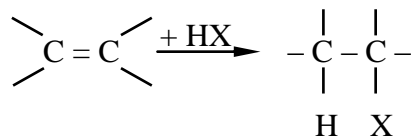
Adiția hidrogenului la legătura dublă a alchenelor este o reacție exotermă.

Stabilitatea alchenelor poate fi dedusă din căldura lor de hidrogenare. De ex., 1-butena și 2-butenele dau prin hidrogenare același alcan, n-butanul. Deoarece căldura de hidrogenare a *trans*-2-butenei este mai mică decât a izomerului *cis* (cu 1 kcal mol⁻¹) și a 1-butenei (cu 2,7 kcal mol⁻¹), izomerul *trans* este cel mai stabil termodinamic (nu are împiedicări sterice, ca la *cis*-2-butenă). Compoziția la echilibru a unui amestec de alchene este determinată de stabilitatea lor termodinamică. Acesta este motivul pentru care 1-butena se izomerizează la 2-butenă. Stabilitatea alchenelor scade în ordinea:



Căldura de hidrogenare crește în sens invers.

A.2. Adiția hidracizilor. Reacții regioselective



Hidracizii se adăuionează la alchene, în solvent inert (CCl₄, CH₂Cl₂) cu formarea unor compuși monohalogenăți [Avram 1983, p. 172]. Ușurința de adiție este: HI > HBr > HCl. Adiția HCl necesită, de obicei, prezența unui catalizator electrofil (ex. FeCl₃).

Mecanismul este *electrofil* (vezi cursul de mecanisme de reacție), iar reactantul electrofil este protonul, care se transferă de la acid la electronii π ai legăturii duble. În etapa a doua se adăuionează anionul acidului.

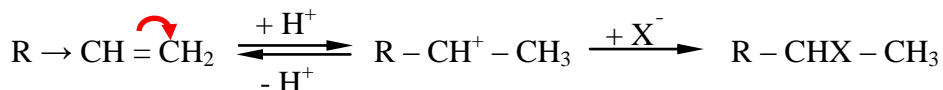
Regula lui Markovnikov. Adiții regioselective. Alchenele substituie nesimetric, în care există două posibilități de fixare a fragmentelor acidului, formează întotdeauna un singur izomer; adiția este *regioselectivă*. Conform *regulii lui Markovnikov*, protonul se fixează la atomul de carbon al dublei legături care are cel mai mare număr de atomi de hidrogen, iar anionul halogen se fixează la atomul de carbon cu cel mai mic număr de atomi de hidrogen. Ex.:



Regioselectivitatea adiiției este determinată de două efecte: unul electronic și unul energetic. Adiiția protonului se face întotdeauna în așa fel încât să rezulte carbocationul cel mai stabil. În cazul propenei, formarea carbocationului secundar este favorizată față de formarea carbocationului primar (acesta are energie mai ridicată), deci se va forma 2-clorpropanul. În cazul stirenului, sensul adiiției este determinat de stabilitatea carbocationului benzilic:

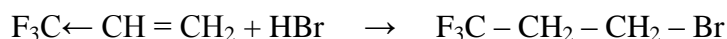


Efectul electronic influențează sensul în care are loc deplasarea electronilor la desfacerea heterolitică a legăturii π . În *alchenele marginale*, în care R este o grupare respingătoare de electroni (efect +I), este favorizată deplasarea acestora spre carbonul marginal, care capătă o polaritate negativă:



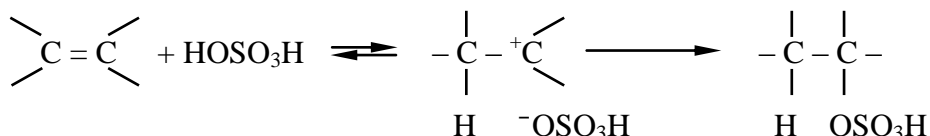
Protonul se va fixa la acest atom, dând naștere unui carbocation secundar, cel mai stabil. În acest exemplu cele două efecte, energetic și electronic, acționează în același sens.

În alchenele marginale în care substituentul este o grupă puternic atrăgătoare de electroni (efect -I), legătura va fi polarizată în sens invers și adiiția va avea loc *anti-Markovnikov*:

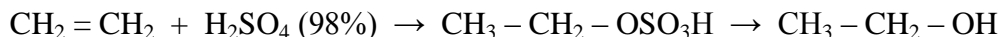


Acidul bromhidric se poate adiiționa la alchenele marginale și homolitic, în prezență de peroxizi organici, la cald sau în prezență de peroxizi și lumină, la rece. Adiiția are loc *homolitic*, *anti-Markovnikov* (vezi mecanismul în cursul despre mecanisme de reacție).

A.3. Adiiția acidului sulfuric

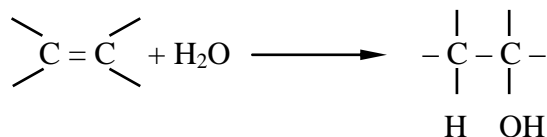


Prin adiiția acidului sulfuric la alchene la temperatură joasă, la 0-25°C, se formează monoesterii ai acidului sulfuric numiți *sulfați acizi de alchil* [Avram 1983, p. 175]. Etena reacționează numai cu acid sulfuric concentrat. Alchenele substituie reacționează cu acid mai diluat. La încălzire cuapă sulfații acizi hidrolizează și trec în alcooli.



Mecanismul de reacție este similar cu cel al adiiției hidracizilor.

A.4. Adiiția apei catalizată de acizi

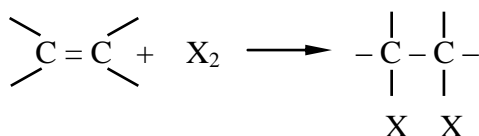


Adiiția apei (mecanism de *adiiție electrofilă*) la alchene duce la alcooli [Avram 1983, p. 176]. Ea are loc în prezență de acizi protonici tari, care au rol de catalizatori. Reactantul propriu-zis este ionul de hidroniu H_3O^+ , format prin reacția dintre catalizatorul acid HX și apă:



Etena nu reacționează în aceste condiții. Adiția apei la etenă are loc la temperatură ridicată, în cataliză eterogenă (pe catalizatori solizi).

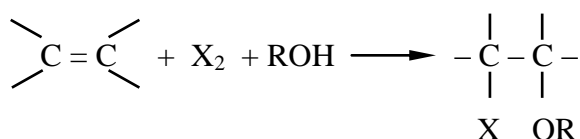
A.5. Adiția halogenilor în solvenți nepolari



X = Cl, Br, I; solvenți: CCl₄, CH₂Cl₂, CS₂

Prin adiția unui mol de halogen la legătura dublă se obțin compuși dihalogenați vicinali (cei doi halogeni sunt legați de atomi de carbon învecinați) [Avram 1983, p. 177]. Ușurința de adiție: Cl > Br > I. Adiția de brom sau clor este instantanee și cantitativă. Soluțiile de brom în CCl₄ servesc pentru recunoașterea sau dozarea alchenelor. *Mecanismul reacției este electrofil.*

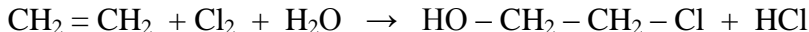
A.6. Adiția halogenilor în solvenți polari. Adiția solvolică.



X = Cl, Br, I; ROH = H₂O, ROH, RCOOH

Prin tratarea unei alchene cu clor sau cu brom în *soluții diluate de solvenți nucleofili* ca apă, alcooli, acizi carboxilici, uneori eteri, se adăunează la legătura dublă un atom de halogen și un rest al moleculei solventului [Avram 1983, p. 178]. Acest tip de adiție se numește *adiție solvolică*.

Prin adiția clorului la etenă în soluție apoasă diluată se obține etilenclorhidrina:



La *alchenele substituie asimetric*, atomul de halogen se leagă de atomul de carbon mai bogat în hidrogen, iar restul de solvent nucleofil se leagă de atomul de carbon mai substituit.

Dacă solventul este un alcool se obțin eterii halohidrinelor (X - CH₂ - CH₂ - OR), iar dacă este un acid se obțin esterii halohidrinelor (X - CH₂ - CH₂ - OCOR). Mecanismul este de *adiție electrofilă*.

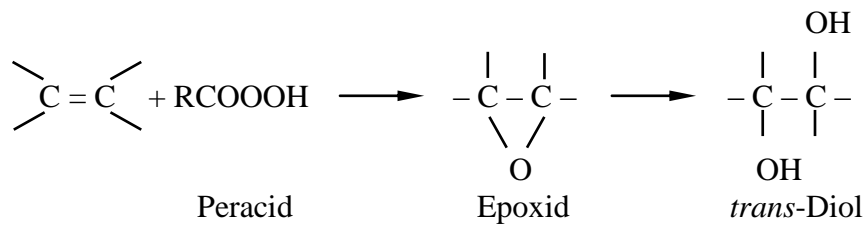
A.7. Adiția homolitică de halogeni

Alchenele adăunează clorul sau bromul la lumină sau în prezență de promotori, prin mecanism homolitic. Adiția homolitică nu este stereospecifică, ci se obțin amestecuri de izomeri [Avram 1983, p. 181].

A.8. Oxidarea alchenelor

Legătura dublă C = C este sensibilă la agenți oxidanți ionici, clasici [Avram 1983, p. 183]. În funcție de agenții utilizați și de condițiile de lucru se pot obține compuși oxigenați de diferite tipuri: epoxizi, dioli, compuși carbonilici, acizi.

a. Epoxidarea alchenelor

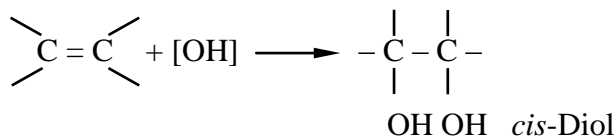


Peracizii organici reacționează cu alchenele, transferându-le un atom de oxigen cu formarea unui epoxid. Cel mai des se utilizează acidul perbenzoic, C₆H₅COOOH, în soluție de cloroform.

Epoxizii reacționează cu apa, în prezența unor catalizatori acizi (H₂SO₄, HCl) sau baze tari, cu deschiderea inelului epoxidic și obținerea de dioli (*trans*-dioli pentru alchenele ciclice).

b. Hidroxilarea alchenelor

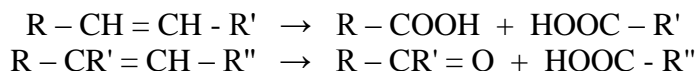
Soluția apoasă alcalină de KMnO₄ (reactiv Baeyer) de culoare violetă se decolorează la tratare cu o alchenă, și se depune MnO₂ de culoare brună. Reacția servește și ca metodă analitică pentru recunoașterea prezenței unei duble legături:



Deoarece alchenele nu sunt solubile în apă, se lucrează de obicei cu soluții acetonă – apă.

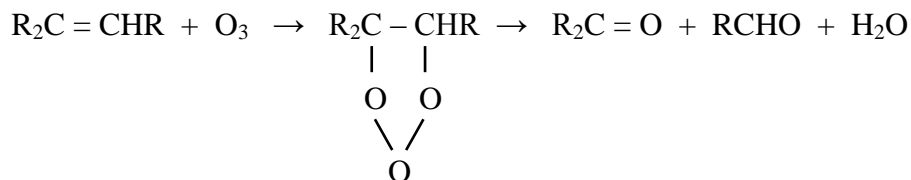
c. Ruperea oxidativă cu agenți oxidanți

Prin oxidarea alchenelor cu permanganat de potasiu sau cu CrO₃ în mediu acid se rupe legătura dublă și se obțin, în funcție de substituenții alchenei, acizi sau cetone:



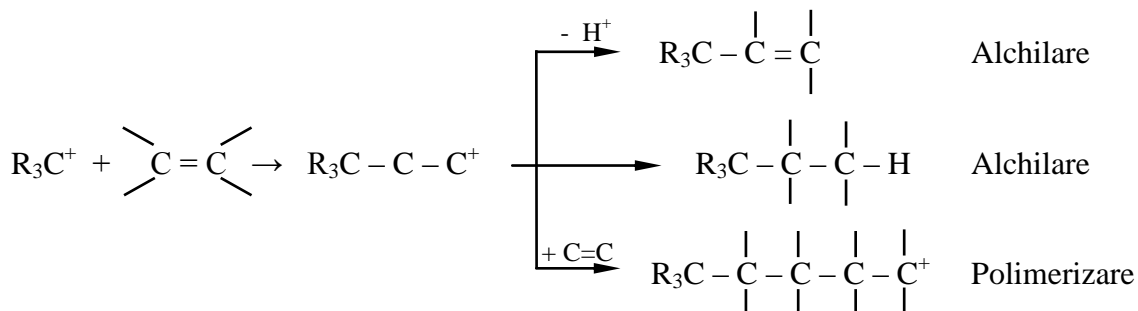
d. Ruperea oxidativă cu ozon

Ozonizarea alchenelor se face prin trecerea unui curent de ozon (O₃) amestecat cu O₂ printr-o soluție de alchenă, cu formarea unor compuși numiți *ozonide*. Acestea sunt substanțe lichide uleioase sau solide, explozive. Prin tratarea lor cu agenți reducători se obțin aldehide sau cetone, în funcție de structura alchenei supusă ozonizării:



Degradarea cu ozon este mult folosită pentru stabilirea structurii compușilor organici. Formarea unei cetone dovedește prezența unei grupe R₂C =, iar formarea unei aldehide indică prezența grupării RCH la dubla legătură.

A.9. Reacția alchenelor cu carbocationi



Carbocationii sunt reactanți electrofili. Ei se adăunează la electronii π ai alchenei formând un nou carbocation, care poate adopta apoi una din căile de stabilizare ale

carbocationilor: a) *eliminare de proton* (cu formarea unei alchene); b) *extragere (transfer intermolecular) de ion hidrură* cu formarea unui alcan, sau c) *adiție* la o altă moleculă de alchenă [Avram 1983, p. 188].

Reacțiile de alchilare ale cationului terț-butil prezintă interes practic deosebit, deoarece dimerizarea izobutenei în prezența unui catalizator acid, urmată de hidrogenare, conduce la obținerea 2,2,4-trimetilpentanului, compus ce este utilizat ca etalon pentru cifra octanică = 100 la benzine. Același compus se obține prin reacția de alchilare a izobutenei cu izobutan.

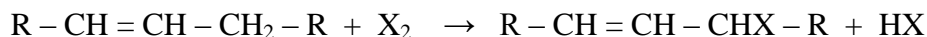
B. Reacții de substituție în poziția alilică

Atomii de hidrogen din *poziția alilică* sunt mai reactivi decât ceilalți atomi de hidrogen atașați de atomi de carbon hibridizați sp^3 din catenă [Avram 1983, p. 190]. Ei pot fi substituți selectiv, primii, în condiții de *reacții cu mecanism homolitic*.

Reactivitatea mărită a atomilor de hidrogen alilici are două cauze. Una este legată de energiile de disociere mult mai mici ale legăturilor C – H alilice față de cele ale altor legături C – H din moleculă; ca urmare, ele se vor rupe mai ușor. O altă cauză este stabilitatea mărită a radicalului alilic ce se formează prin ruperea homolitică a legăturii C – H alilice, datorită interacțiunii cu legătura dublă vecină:



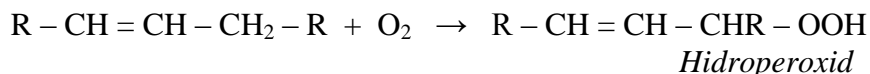
B.1. Halogenarea în poziție alilică



În mod obișnuit clorul și bromul se adăunează la dubla legătură C = C [Avram 1983, p. 192]. Substituția în poziție alilică este favorizată de temperaturi înalte (500-600°C) sau de concentrații foarte mici de halogen. Reacția se aplică la scară industrială pentru obținerea clorurii de alil din propenă.

B.2. Oxidarea în poziție alilică. Autoxidarea alchenelor

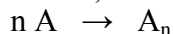
Alchenele reacționează cu oxigen molecular (*reacție de autoxidare*) în poziție alilică, mult mai ușor decât alcanii, formând hidroperoxizi [Avram 1983, p. 194]. La încălzire, aceștia se descompun homolitic în radicali $\text{RO}\cdot$ și $\text{HO}\cdot$, iar prin reducere trec în alcooli.



Reacția are loc în prezență de promotori, prin mecanism radicalic înlănțuit.

C. Polimerizarea alchenelor

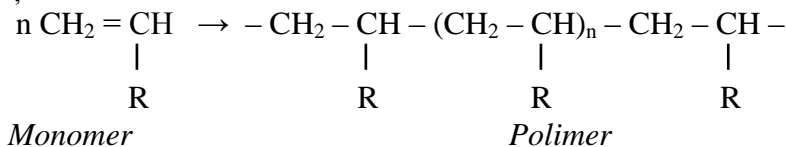
Alchenele au capacitatea de a se uni între ele pentru a forma molecule compuse din unități identice care se repetă de foarte multe ori (*macromolecule*) [Avram 1983, p. 196]. Compușii macromoleculari astfel rezultați se numesc *polimeri* (*poli* = multe; *mer* = parte). Alchena din care se formează polimerul se numește *monomer* (o parte).



Numărul de molecule de monomer care formează polimerul se numește *grad de polimerizare*, **n**. Polimerii cu grad mare de polimerizare ($n = \text{sute până la zeci de mii}$) nu sunt compuși din macromolecule identice, ci sunt amestecuri de macromolecule cu dimensiuni diferite. Gradul de polimerizare reprezintă, deci, o valoare medie.

Cel mai ușor polimerizează alchenele cu duble legături marginale ($\text{RCH} = \text{CH}_2$, *monomeri vinilici*); alchenele disubstituie sau cu mai mulți substituenți la dubla legătură polimerizează mai greu.

În moleculele de polimer resturile de monomer vinilic sunt unite *cap la coadă*, în aceeași ordine. Acești polimeri se numesc *polimeri de adiție* și rezultă prin aditii succesive de monomer la polimerul în creștere:



Polimerii formați dintr-un singur fel de monomer se numesc *homopolimeri*. Polimerii rezultați din mai multe feluri de monomeri se numesc *copolimeri*, și au proprietăți diferite de homopolimerii fiecărui monomer în parte sau de amestecul celor doi homopolimeri. Copolimerii pot fi: *alternanți* – A – B – A – B – A – sau *dezordonați* – A – B – B – A – B – A – A – B – .

C.1. Polimerizări cu mecanism radicalic

Polimerizează prin mecanism radicalic monomerii vinilici ca stirenul $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$, clorura de vinil $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$, acetatul de vinil $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OCOCH}_3$ etc. Mecanismul cuprinde cele trei etape caracteristice oricărui proces radicalic înlănțuit.

C.2. Polimerizări prin mecanism cationic

Unele alchene vinilice, cum sunt izobutena sau metilstirenul, nu polimerizează prin mecanism radicalic, dar în prezența unor catalizatori acizi (cum sunt acizii protonici foarte tari, de ex. $\text{H}^+[\text{AlCl}_3\text{HO}]^-$) dau polimeri cu grad mare de polimerizare. Reacția are un mecanism ionic înlănțuit.

C.3. Polimerizări prin mecanism anionic

Unii monomeri vinilici, care au grupe atrăgătoare de electroni, pot fi polimerizați prin mecanism anionic în prezența unor baze (amidura de sodiu, NaNH_2). Polimerizează în acest mod acrilonitrilul $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$, metacrilatul de metil $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_3$ etc.

C.4. Polimerizări prin complecși organo-metalici

Etena și propena nu polimerizează prin procedeele descrise pentru monomerii vinilici. Polimerizarea etenei la presiune normală are loc în prezența unor catalizatori organo-metalici, numiți *Ziegler-Natta* după numele descoperitorilor lor. Acești catalizatori sunt combinații complexe între trietil-aluminiu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ și tetraclorură de titan TiCl_4 . Catalizatorul este dispersat într-un dizolvant inert (benzină grea) în care este barbotată alchena.

Bibliografie

1. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 1, Editura Academiei RSR, București, 1983