

Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi

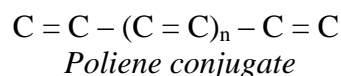
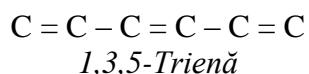
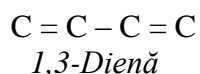
Tema 9 – Alcadiene, alene, alchine. Nomenclatură, obținere. Proprietăți chimice

ALCADIENE

Alchenele care conțin **una sau mai multe duble legături** sunt cunoscute ca fiind unii din cei mai importanți reactivi organici. Hidrocarburile dublu nesaturate sunt denumite **diene**, cele cu trei legături duble se numesc **triene** și așa mai departe. În general, hidrocarburile cu nesaturări multiple se numesc **poliene**.

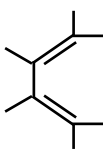
Dienele în care dublele legături sunt separate de o legătură simplă ($C = C - C = C$) constituie un grup foarte important de reactivi chimici, **dienele conjugate** sau **alcadiene**. Exemplul cel mai bine cunoscut este 1,3-butadiena. Electronii celor două duble legături interacționează prin conjugare (vezi tema despre *Conjugare*), ceea ce stabilizează molecula.

Numele polienelor conjugate se formează din numele alcanului corespunzător, prin înlocuirea sufixului *an* cu sufixele *dienă*, *trienea*, *tetraenă* etc., iar pozițiile dublelor legături se notează prin cifre [Avram 1983, p. 237]:

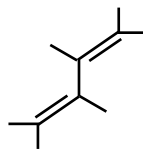


Dienele și polienele ciclice se denumesc după aceleași reguli.

Structură. Structura dienelor (mai precis a 1,3-butadienei) a fost discutată la capitolul despre *Conjugare*. Cele două legături duble din sistemele conjugate aciclice pot adopta una față de cealaltă, în raport cu legătura $C_2 - C_3$, două conformații interconvertibile: forma *s-cis* și *s-trans* (simbolul *s* derivă de la cuvântul englez *single* = simplu) [Avram 1983, p. 239].



s-cis



s-trans

Forma *s-trans* este mai săracă în energie, deci mai stabilă decât forma *s-cis*, dar trecerea unei forme în cealaltă se face relativ ușor la creșterea temperaturii. În numeroase reacții, de ex. în sintezele dien, butadiena reacționează în forma *s-cis*.

Metode de sinteză

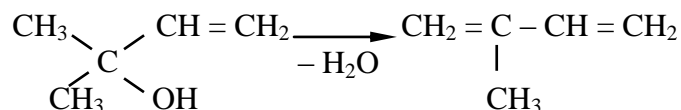
Dienele se obțin prin adaptarea metodelor de sinteză ale alchenelor [Avram 1983, p. 244].

A.1. Eliminarea de apă din compuși dihidroxilici

Reacția are loc la temperaturi ridicate (peste $300^{\circ}C$) în prezența de catalizatori acizi solizi [Avram 1983, p. 244]. Pe această cale se obține butadienă din 1,4-butandiol (printr-un intermediar eter ciclic, tetrahidrofuran).

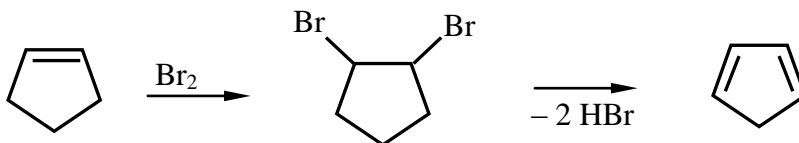
A.2. Eliminarea de apă din alcooli alilici

Alcoolii având grupa hidroxil substituită în poziție alilică elimină apă în prezența unor catalizatori acizi [Avram 1983, p. 245]:



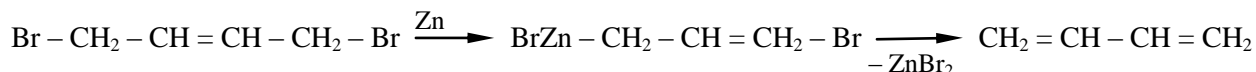
A.3. Dehidrohalogenarea compușilor dihalogenați

Reacția are loc în prezență de baze anorganice sau organice [Avram 1983, p. 245]. De ex., din ciclopentenă se poate obține ciclopentadienă prin intermediul dibromociclopentanului:



A.4. Dehalogenarea compușilor 1,4-dihalogenați

Dehalogenarea compușilor 1,4-dihalogenați care au o legătură dublă între C₂ și C₃, în prezență de metale (de ex. Zn sau Na) conduce la diene [Avram 1983, p. 245]:



B. Metode industriale pentru obținerea dienelor

Primii termeni ai seriei, butadiena și izoprenul, sunt monomerii cauciucului sintetic (izoprenul, al cauciucului natural) [Avram 1983, p. 246]. Aceste diene se fabrică în cantități mari prin dehidrogenarea alchenelor.

Butadiena se obține prin dehidrogenarea catalitică a fracțiunii C₄ (butan – butene), cu obținerea intermediară a alchenelor. Izoprenul (2-metilbutadiena) se obține prin dehidrogenarea fracției C₅ izopentan – izopentene.

Proprietăți fizice

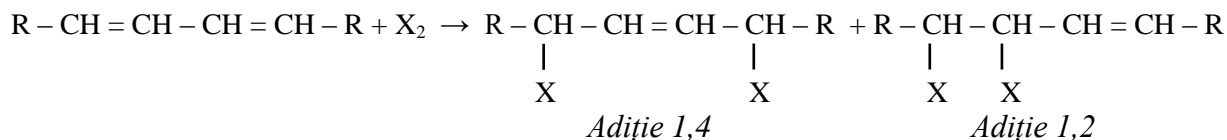
Butadiena este gaz la temperatura ambiantă, iar izoprenul, ciclopentadiena și ciclohexadiena sunt lichide [Avram 1983, p. 247].

Dienele conjugate sunt solubile în hidrocarburi și în compuși halogenați. Solubilitatea lor în apă este mai mare decât a monoalchenelor.

Proprietăți chimice

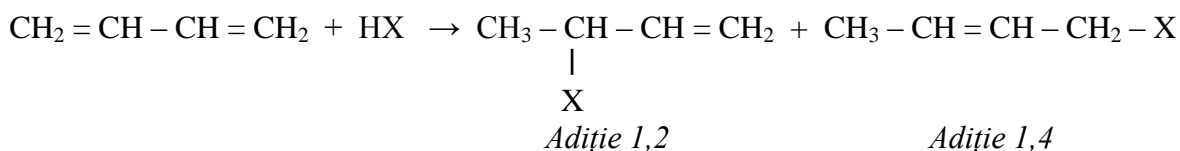
Dienele cu duble legături conjugate dau reacții de adiție în pozițiile 1,4, la capetele sistemului conjugat, împreună cu cantități variabile de produși de adiție 1,2 [Avram 1983, p. 248].

A.1. Adiția de halogeni



Prin adiția unui mol de brom la butadienă se obține 1,4-dibromobutenă (90 %) și puțină 1,2-dibromobutenă (10 %) [Avram 1983, p. 248]. Cu exces de brom se obține tetrabromobutan. Adiția de clor este mai puțin selectivă: se obține un amestec aproape egal al celor doi produși. Reacția se desfășoară prin mecanism de *adiție electrofilă*, în care intermediarul este un carbocation alilic stabilizat prin conjugare.

A.2. Adiția de hidracizi

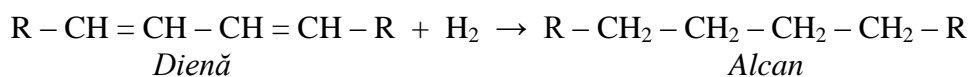


Butadiena adăunează acid bromhidric și acid clorhidric dând un amestec de produși de adăție 1,2 și 1,4 [Avram 1983, p. 251]. Raportul dintre produși este dependent de temperatura de reacție: la temperatura scăzută predomină produsul de adăție 1,2. La temperatura mai ridicată, sau la încălzirea produsului rezultat la temperatura scăzută se obține majoritar produsul de adăție 1,4.

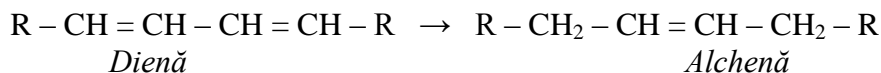
Mecanismul de reacție este cel de *adăție electrofilă*, cu intermediar de reacție un carbocation alilic stabilizat prin conjugare. La temperatura scăzută distribuția produșilor de reacție este dictată de viteza cu care reacționează cationul alilic cu anionul prezent (viteză mai mare pentru reacția în pozițiile 1,2); spunem că reacția este *controlată cinetic*. La temperatura ridicată și timp îndelungat de reacție, distribuția produșilor este dictată de stabilitatea termodinamică a produșilor finali (produsul de adăție 1,4 este mai stabil decât cel de adăție 1,2); spunem că reacția este *controlată termodinamic*.

A.3. Hidrogenarea dienei conjugate

Legăturile duble conjugate sunt mai ușor polarizabile și au afinitate pentru electroni mai mare decât legăturile duble izolate [Avram 1983, p. 253]. De aceea, dienele pot fi reduse la alchene fie prin hidrogenare catalitică, cu hidrogen molecular în prezența de metale (Pd, Pt, Ni):



fie prin tratare cu metale cu potențial de ionizare mic (de ex. sodiu sau amalgam de sodiu, Na/Hg) ca donori de electroni, și alcoolii, apă sau acizi ca donori de protoni:

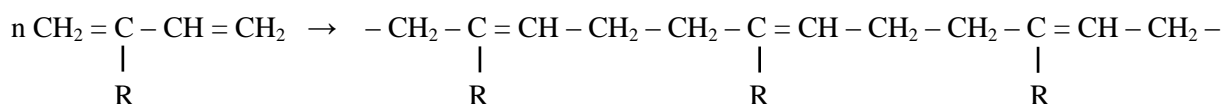


Cu excepția butadienei (care polimerizează în aceste condiții), reducerea dienei conjugate conduce la produși de adăție 1,4 sau (la poliene) la capetele sistemului conjugat.

A.4. Polimerizarea dienei conjugate. Elastomeri

Butadiena, 2-metilbutadiena (izoprenul) și 2-clorobutadiena (cloroprenul) sunt monomeri ai compușilor macromoleculari cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural, numiți *elastomeri* [Avram 1983, p. 254].

Polimerizarea butadienelor are loc prin adății 1,4 ducând la macromolecule filiforme care, spre deosebire de polimerii vinilici, conțin duble legături:



Alături de macromoleculele filiforme se pot forma și polimeri cu catene ramificate, nedoriți, rezultați prin adăție 1,2. Polimerii neramificați de tip *cis*-1,4-poliibutadienă au rezistență superioară cauciucului natural.

Butadiena poate fi copolimerizată cu stiren (formând polimerul cunoscut ca Buna S), cu α -metilstiren (cauciuc Carom) și cu izobutenă (butil-cauciuc).

Izoprenul este monomerul cauciucului natural și al diferitelor cauciucuri poliizoprenice. Față de dubla legătură din macromolecule există două varietăți structurale din punct de vedere steric: formele *cis*-1,4 și *trans*-1,4. Cauciucul natural este *cis*-1,4-poliizopren. Poliizoprenul sintetic se obține prin polimerizare în prezența catalizatorilor Ziegler – Natta (trialchil-aluminiu – TiCl₄). Forma *trans* apare în natură în gutapercă, iar în cauciucul sintetic prin polimerizarea radicalică a izoprenului.

Vulcanizarea cauciucului conduce la îmbunătățirea proprietăților acestuia. Vulcanizarea constă în încălzirea cu sulf la 130-140°C. În cursul tratamentului se formează punți C – S – C

între macromoleculele de poliizopren. Cauciucul vulcanizat nu este plastic (*stare plastică* = macromoleculele alunecă unele față de altele la încălzire), limitele de temperatură pentru comportarea elastică sunt lărgite, nu se înmoaie la cald, nu este solubil, rezistă la rupere și se îmbibă foarte puțin cu solvenți).

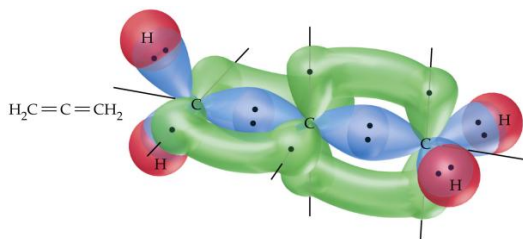
A.5. Reacții periciclice

Dienele și polienele dau o serie de reacții caracterizate prin faptul că decurg prin stări de tranziție ciclice, numite generic *reacții periciclice* (de la *perikyklos* = în jurul cercului, în limba greacă) [Avram 1983, p. 257]. Reacțiile periciclice sunt: transformări electrociclice, sinteze dien și transpoziții Cope (transpoziții sigmatropice), au loc termic sau fotochimic și sunt stereospecifice (vezi tema despre *Mecanisme de reacție*).

ALENE

Compuși în care atomul de carbon este dublu legat de alți doi atomi de carbon (C=C=C) se numesc *alene*, deoarece alena este numele celui mai simplu termen al seriei (CH₂=C=CH₂). Alenele (numite și *cumulene*) sunt izomere cu alchinelor.

Structură. Alena (1,2-propadiena) este cel mai simplu reprezentant al clasei alenelor [Avram 1983, p. 232]. Molecula alenei este compusă dintr-un atom de carbon central, hibridizat *sp*, de care sunt legați ceilalți doi atomi de carbon hibridizați *sp*². Atomul de carbon central (*sp*) are doi orbitali *p* nehibridizați, orientați perpendicular unul pe celălalt. Fiecare dintre ei se întrepătrunde cu câte un orbital *p* nehibridizat al atomilor de carbon *sp*² marginali, formând astfel două legături π aflate în planuri perpendiculare unul pe celălalt.



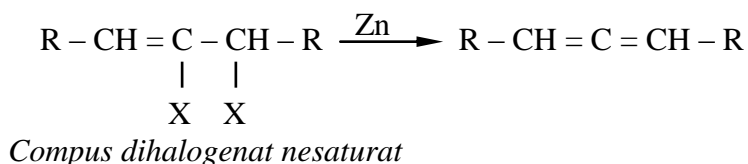
Alenele cu număr par de legături duble care au substituenți diferiți la același atom de carbon sunt chirale (au *chiralitate axială*) și pot exista sub forma a doi enantiomeri nesuperpozabili.

Alenele cu număr impar de legături duble și cu substituenți diferiți la atomii de carbon marginali, deoarece au substituenții celor doi atomi de carbon marginali în același plan, pot avea doi izomeri sterici, unul *cis* și altul *trans* față de un plan care bisectează molecula (*diastereoizomeri cis-trans*).

Metode de sinteză

Alenele se obțin prin reacții de eliminare din compuși halogenați sau prin izomerizarea alchinelor [Avram 1983, p. 233].

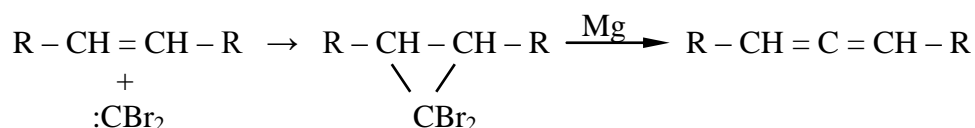
A.1. Din compuși halogenați prin reacții de eliminare



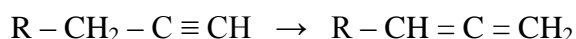
Sinteza pornește de la halogenură de alil care, prin adădire de halogen și eliminare de hidracid, se transformă într-un compus dihalogenat nesaturat [Avram 1983, p. 234]. Acesta se dehalogenează prin tratare cu zinc. Pe această cale se poate obține alena pornind de la bromura de alil (prin adădire de brom, eliminarea HBr și apoi debromurare cu zinc).

A.2. Din alchene prin inserția unui atom de carbon

Transformarea alchenelor în alene prin inserția unui atom de carbon constă în adădirea unei halocarbene (de ex. :CBr₂) [Avram 1983, p. 234]. Compusul ciclopropanic astfel format se dehalogenează prin tratare cu magneziu sau sodiu și deschide inelul:



A.3. Din acetilene marginale prin izomerizare cu baze



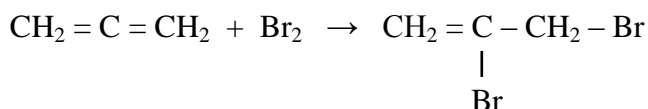
Reacția va fi discutată la alchine (*transpoziția propargilică*).

Proprietăți fizice

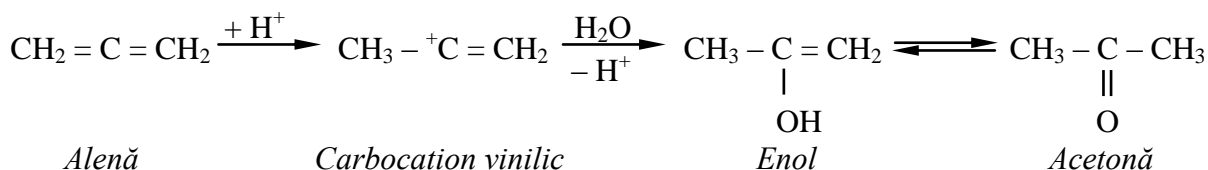
Alena este un gaz, iar alenele superioare sunt lichide incolore sau substanțe solide [Avram 1983, p. 234].

Proprietăți chimice

Alenele adădionează reactanți electrofili, intermediarii reacției fiind carbocationi vinilici [Avram 1983, p. 235]:



Adădirea apei este catalizată de acizi și conduce la cetone:



Alenele marginale se izomerizează la alchine prin încălzire cu Na sau NaNH₂ (reacția inversă celei de obținere din alchine; transpoziție alene-alchine).

ALCHINE

Alchinele conțin una sau mai multe triple legături carbon – carbon. Primul termen al acestei clase este *acetilena* ($\text{HC} \equiv \text{CH}$) și întreaga clasă este frecvent denumită *acetilene*. Acetilena însăși este foarte ușor de preparat și a fost una din materiile prime cele mai importante ale industriei chimice organice.

Nomenclatura alchinelor derivă din denumirea alcanilor prin înlocuirea terminației *an* cu *ină*. Termenii superiori acetilenei se numesc propină C_3H_4 , butină C_4H_6 , pentină C_5H_8 etc. Formula generală a clasei este $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$
Propină	1-Butină	2-butină	Etinilbenzen
Metilacetilenă	Etilacetilenă	Dimetilacetilenă	Fenilacetilenă

Numele *radicalilor monovalenți* ai acetilenelor se formează din numele alchinei prin înlocuirea sufixului *ină* cu *inil* (generic, rest *alchinil*); de ex., de la propină se obține radicalul propinil, $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} -$ [Avram 1983, p. 209]. Singurele două *grupări alchinil* (grupări de hidrocarburi conținând triple legături) întâlnite destul de frecvent ca să poarte denumiri uzuale sunt *etinil* ($\text{HC} \equiv \text{C} -$) și *propargil* ($\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 -$). Poziția α față de legătura triplă se numește *poziție propargilică*.

Alchinele în care legătura triplă face parte dintr-un ciclu se numesc cicloalchine. Numele lor se formează din numele cicloalcanului cu același număr de atomi de carbon, după aceleași reguli. Din cauza geometriei grupei $-\text{C} \equiv \text{C}-$ nu pot exista cicloalchine decât cu ciclu de minimum opt atomi.

Acetilenele care conțin în moleculă mai multe legături triple se numesc *poliine* sau poliacetilene. Acetilenele care conțin în afară de legătura triplă și legături duble se numesc generic *enine*.

Structură. Structura alchinelor a fost discutată la tema despre hibridizarea *sp*.

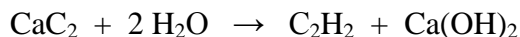
Legătura $\equiv \text{C} - \text{H}$ din acetilenă și alchinele marginale este *polară*, având polul pozitiv la atomul de hidrogen și polul negativ la atomul de carbon. În consecință, atomul de hidrogen din acetilene are *caracter acid* ($\text{pK}_a = 25$).

Aciditatea mărită a protonului acetilenic este o consecință a hibridizării *sp* a atomului de carbon. Orbitalii $2s$ au energie mai joasă decât orbitalii $2p$, și deci ei rețin mai strâns electronii în jurul nucleului, negativându-l. Cu cât procentul de orbital *s* al legăturii este mai mare, cu atât mai mult sunt atrași electronii legăturii spre atomul de carbon, deci protonul se poate desprinde mai ușor și este mai acid. Anionul rezultat, din aceleași motive, va fi mai puțin bazic.

Metode de sinteză

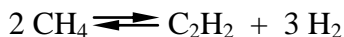
Acetilena se obține în cantități mari în industrie prin două metode principale: din carbura de calciu și din metan [Avram 1983, p. 213].

Carbura de calciu CaC_2 , obținută din CaO și cărbune la 2500°C , reacționează energic cu apa, degajând acetilenă:

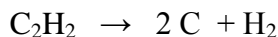


Din carbura de magneziu Mg_2C_3 și apă se obține propină alături de alți compuși.

Formarea acetilenei din metan și alte hidrocarburi (ex. etan, propan) este o reacție endotermă, care are loc la peste 1500°C :



Pentru a evita descompunerea acetilenei în elemente:



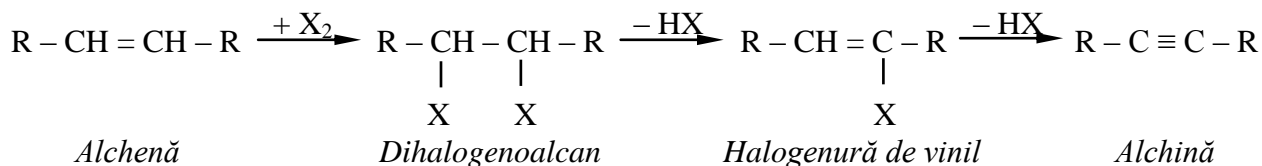
sau recombinarea reversibilă cu hidrogenul (care sunt favorizate la temperatură ridicată), gazele trebuie răcite brusc sub 100°C, prin stropire cu apă. Temperatura ridicată necesară pentru transformarea metanului se obține prin încălzirea metanului un timp foarte scurt într-un arc electric, sau într-o flacără (cu conținut insuficient de oxigen, procedeul arderii incomplete).

Acetilena se păstrează în butelii de oțel umplute cu un material poros (de obicei kisselgur), pentru a evita propagarea unei explozii. Materialul poros este îmbibat cu acetonă, în care acetilena se dizolvă sub presiune.

Cu excepția acetilenei și a propinei, celelalte alchine se obțin sintetic pe două căi principale. O cale constă în crearea unei legături triple prin reacții de eliminare dintr-un compus care are același schelet ca și alchina finală. O altă cale constă în condensarea acetilenei cu o altă moleculă și formarea unei legături C – C.

A. Formarea de alchine prin reacții de eliminare

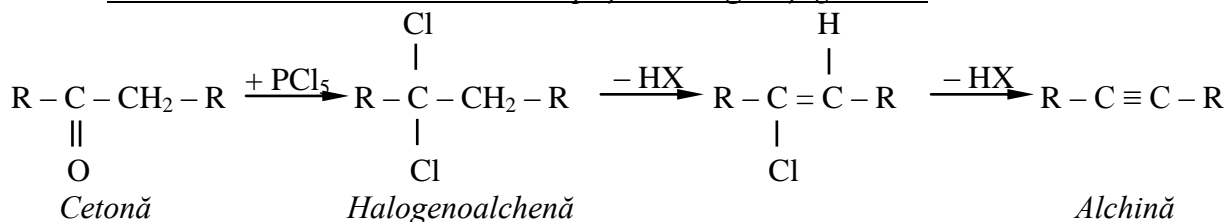
A.1. Eliminarea de hidracid din 1,2-dihalogenoalcani



Compușii dihalogați se obțin de obicei din alchene prin reacții de adiție de halogen, de aceea metoda obținerii alchinelor prin eliminare de hidracid din compuși 1,2-dihalogați reprezintă, de fapt, o cale generală de transformare a unei legături duble într-o legătură triplă [Avram 1983, p. 2107].

Eliminarea de hidracid din 1,2-dihalogenoalcani are loc în două etape. Primul mol de hidracid se elimină ușor cu o soluție concentrată de KOH și conduce la o halogenoalchenă, cu halogen vinilic. Halogenul vinilic se elimină greu, la temperaturi mai ridicate. Pe această cale se poate obține, de ex., fenilacetilenă din stiren.

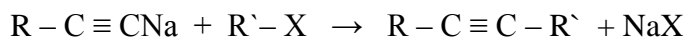
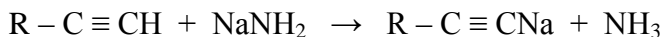
A.2. Eliminarea de hidracid din compușii dihalogați geminali



Compușii dihalogați care conțin doi atomi de clor sau de brom geminali (la același atom de carbon) se obțin de obicei din cetone prin tratare cu pentaclorură de fosfor [Avram 1983, p. 211]. De aceea, această cale poate fi considerată ca o metodă în care se creează o legătură triplă pornind de la cetone. Ca și în metoda precedentă, eliminarea de hidracid are loc în două etape. Prin eliminarea primului mol de acid halogenat se formează o halogenoalchenă, care apoi în condiții de temperatură mai ridicată elimină cel de-al doilea mol de hidracid și trece în alchină. Pe această cale se poate obține 2-butină pornind de la 2-butanonă.

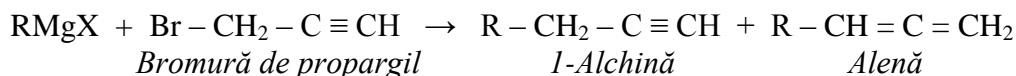
B. Formarea de alchine prin reacții de alchilare

B.1. Alchilarea 1-alchinelor cu compuși halogați



Atomii de hidrogen din acetilenă și 1-alcine au caracter acid [Avram 1983, p. 212]. La tratare cu baze tari, de ex. $NaNH_2$, formează săruri care conțin anionul acetilenei $RC \equiv C:^-$, anion alchinil sau anion de acetilură. Acest anion poate reacționa *cu halogenuri de alchil primar* formând acetilene disubstituite, $R - C \equiv C - R'$. Prin această metodă se poate obține fenilmetilacetilenă din fenil-acetilenă.

B.2. Din compuși organomagnezieni și halogenuri de propargil



Prin condensarea compușilor organo-magnezieni cu halogenuri de propargil (care au halogenul reactiv) se obțin alcine marginale, alături de alene [Avram 1983, p. 212].

Proprietăți fizice

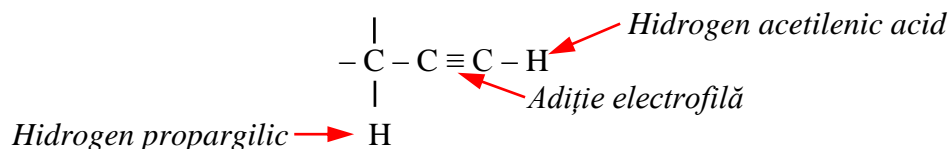
Primii trei termeni ai seriei acetilenelor sunt gaze la temperatura normală [Avram 1983, p. 215]. Începând de la 2-butină termenii următori sunt lichide, iar cei superiori (ex. difenilacetilena) sunt solizi.

Solubilitatea acetilenei și alchinelor inferioare în apă este mai mare decât a celorlalte hidrocarburi cu același număr de atomi de carbon. Un volum de acetilenă se dizolvă într-un volum egal de apă la temperatura și presiunea ambiantă. Solubilitatea crește cu presiunea. Anumiți dizolvanți, de ex. acetona, dizolvă cantități mari de acetilenă.

Densitățile acetilenelor sunt mai mari decât ale termenilor corespunzători din seria alcanilor sau alchenelor.

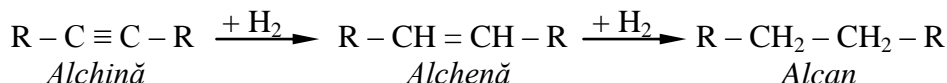
Proprietăți chimice

Reacțiile caracteristice alchinelor sunt reacții ale legăturii triple $C \equiv C$, reacții ale poziției propargilice și reacții ale hidrogenului acetilenic [Avram 1983, p. 217].



A. Reacții ale legăturii triple $C \equiv C$

A.1. Adiția de hidrogen

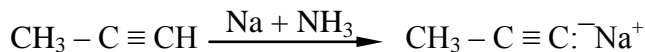


Reacția alchinelor cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori (Ni, Pd, Pt, Rh) duce direct la alcani [Avram 1983, p. 217]. Deși reacția are loc în două etape, hidrogenarea alchenei formate intermediar are loc cu mare ușurință, astfel că izolarea ei nu este posibilă în aceste condiții.

Prin hidrogenarea parțială a triplei legături la legătură dublă, se pot obține, în funcție de condițiile de lucru, fie *cis*-alchene, fie *trans*-alchene. Reacțiile în care se obține predominant unul dintre izomerii posibili se numesc *reacții stereoselective*. *cis*-Alchenele se obțin prin hidrogenarea catalitică în prezența unui catalizator de paladiu otrăvit cu plumb. *trans*-Alchenele

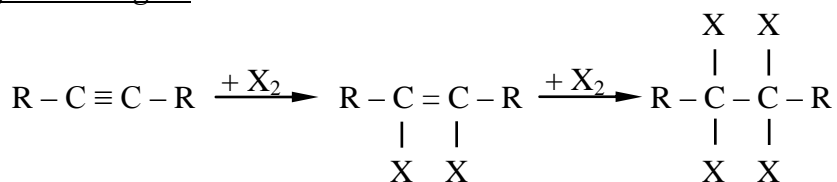
se obțin prin reducerea acetenelor cu metale în curs de dizolvare și donori de protoni, de ex. Na sau Li în amoniac lichid, sau cu unele hidruri complexe în prezență de metale tranzitionale, de ex. $\text{NaBH}_4 + \text{PdCl}_2$.

Alchinele terminale nu pot fi reduse cu Na în NH_3 lichid, deoarece în aceste condiții ele formează un anion al acetilenei, rezistent la reducere:



Pe baza acestei proprietăți pot fi reduse selectiv alchinele care conțin în moleculă legături triple în interiorul catenei (alchine disubstituite) și legături triple marginale, reducerea având loc numai la tripla legătură din interiorul catenei; se obțin *trans*-enine.

A.2. Adiția de halogeni

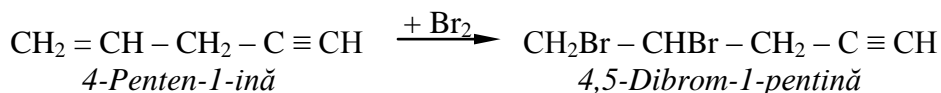


Dihalogenoalchenă Tetrahalogenoalcan

Alchinele adăuionează clorul și bromul la legătura triplă în două etape [Avram 1983, p. 219]. Lucrând cu un mol de halogen se pot izola dihalogenoalchene, care ulterior, cu încă un mol de halogen, trec în tetrahalogenoalcani. De ex., din acetilenă și clor se poate obține 1,2-dicloretena sau tetracloretena.

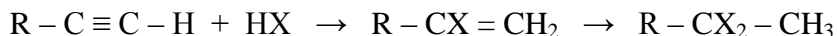
Adiția halogenilor la alchine este o reacție puternic exotermă. Adiția clorului la acetilenă este o reacție violentă, de aceea se realizează într-un dizolvant inert (de obicei produsul de adiție) care să preia căldura de reacție degajată.

Legătura triplă este mai puțin reactivă față de brom decât legătura dublă. La enine, care conțin legături duble și triple, adiția se poate face selectiv. La temperatură joasă și lucrând cu un mol de brom față de enină se obține produs de adiție numai la legătura dublă; cu exces de brom reacționează ambele legături nesaturate:



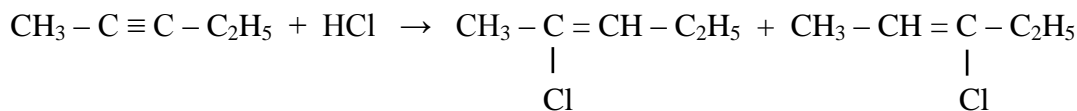
Mecanismul de reacție este mecanism de adiție electrofilă, în două etape.

A.3. Adiția de hidracizi

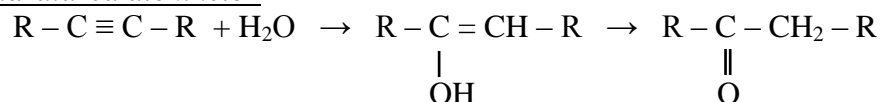


Adiția de hidracizi la alchine are loc în prezență de catalizatori electrofili, de ex. HgCl_2 [Avram 1983, p. 220]. La alchinele marginale adiția are loc regioselectiv, conform regulii lui Markovnikov (se formează cationul vinilic cel mai stabil).

Adiția de hidracid la alchine disubstituie cu substituenți diferiți duce la amestecuri:

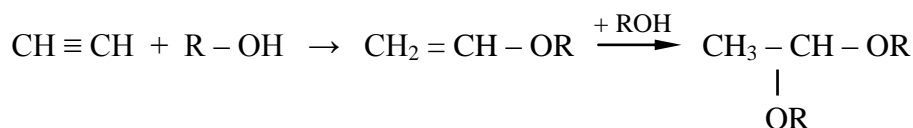


A.4. Hidratarea alchinelor



Adiția apei la acetilenă are loc în prezență de acid sulfuric și sulfat mercuric, cu rol de catalizator [Avram 1983, p. 220]. Produsul primar al adiției este un alcool vinilic (enol), care se izomerizează la acetaldehidă (tautomerie ceto-enolică).

A.5. Adiția de alcooli și acizi organici

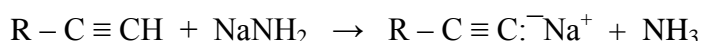


Eter vinilic Acetal al acetaldehidei

Alcoolii se adăuionează la acetilene în prezența aceluiași catalizator ca și apa (ionul mercuric Hg^{2+}) [Avram 1983, p. 221]. Lucrând cu exces de acetilenă se obțin eteri vinilici. Pe această cale se obține, din metanol și acetilenă, metil-vinil-eter, iar cu etanol, etil-vinil-eter, utilizați ca monomeri vinilici în polimerizare.

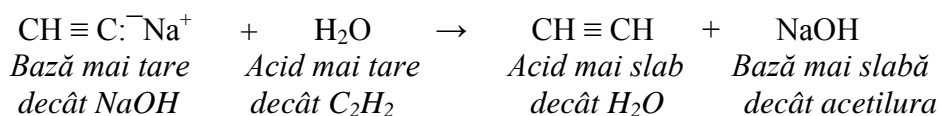
B. Combinații ale acetilenelor cu metale

B.1. Acetiluri ionice



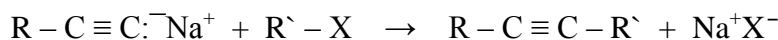
Atomul de hidrogen din acetilenele marginale are caracter slab acid [Avram 1983, p. 223]. La tratare cu baze tari, de ex. amidură de sodiu în amonic lichid (care conține ionul de amidură H_2N^- alături de ioni Na^+) acetilenele marginale cedează protonul cu formare de ion acetilură și amoniac.

Anionul de acetilură (și în general anionii hidrocarburilor) nu pot exista în prezența apei, care fiind un acid mai tare decât hidrocarburile, le deplasează pe acestea din sărurile lor:



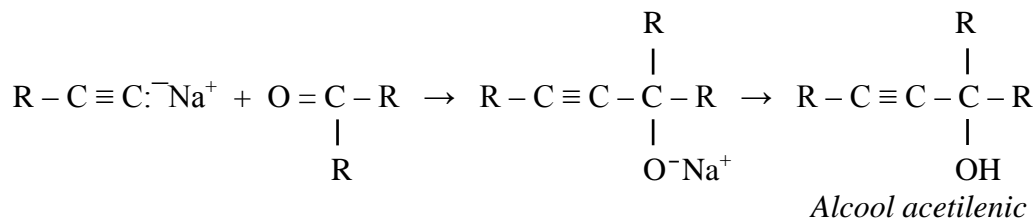
Acetilura de sodiu se poate forma și prin trecerea acetilenei peste sodiu metallic, la temperatură înaltă. Acetiluri ionice se mai formează cu calciu (CaC_2) sau cu compușii organo-magnezieni.

Acetilurile reacționează cu halogenuri de alchil primar, metoda fiind utilizată pentru sinteza acetilenelor substituie cu substituenți diferiți, prin mecanism de substituție nucleofilă SN_2 :



Halogenurile de alchil secundar și terțiar dau randamente mici, reacția principală fiind cea concurentă de eliminare de hidracid.

Acetilurile reacționează cu compuși carbonilici (aldehide și cetone), cu formarea unor alcooli acetilenici, prin mecanism de adiție nucleofilă:

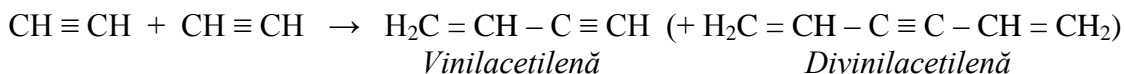


B.2. Reacții ale acetilenelor cu metale tranziționale

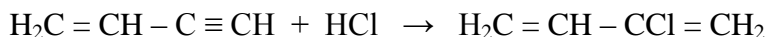
Prin introducerea acetilenei într-o soluție de cupru monovalent se depune un precipitat roșu de acetilură cuproasă C_2Cu_2 [Avram 1983, p. 225]. La trecerea acetilenei printr-o soluție amoniacală de azotat de argint se precipită acetilura de argint, albă gălbuie. Mercurul divalent dă, de asemenea, reacție de precipitare cu acetilena. Aceste reacții servesc pentru recunoașterea analitică a acetilenei.

Acetilurile de cupru și de argint se formează și sunt stabile în soluție apoasă, spre deosebire de acetylurile ionice. În stare uscată, la lovire sau încălzire, ele se descompun exploziv.

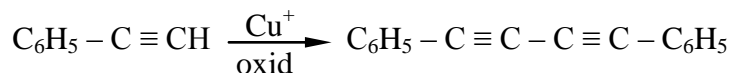
Acetilenele dimerizează în prezența catalizatorilor de săruri cuproase în mediu acid ($CuCl + NH_4Cl$ sau Cu^+ în acid acetic). Din acetilenă, în aceste condiții, se obține cel mai simplu reprezentant al clasei eninelor, vinilacetilena:



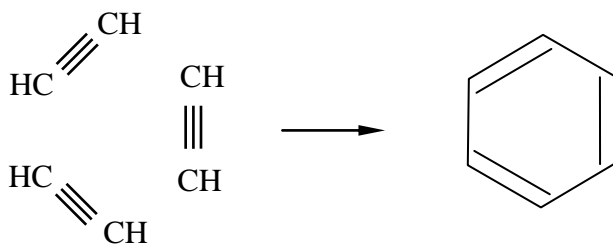
Vinilacetilena adăunează HCl în prezența CuCl în soluție apoasă, formând 2-clorbutadienă (cloropren), utilizată ca monomer în fabricarea cauciucului sintetic:



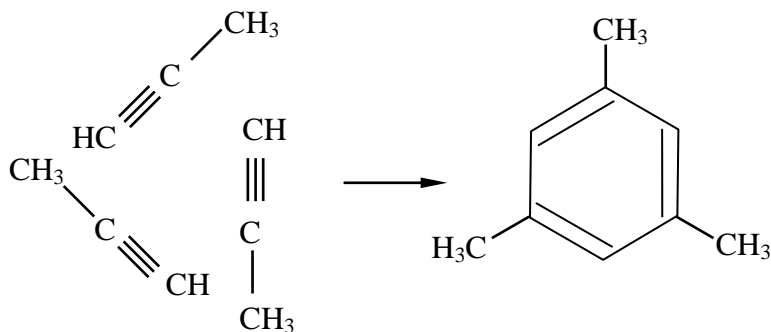
Diene și poliene se obțin prin metoda generală de oxidare a acetilenelor cu aer, în prezență de clorură cuproasă [Avram 1983, p. 237]:



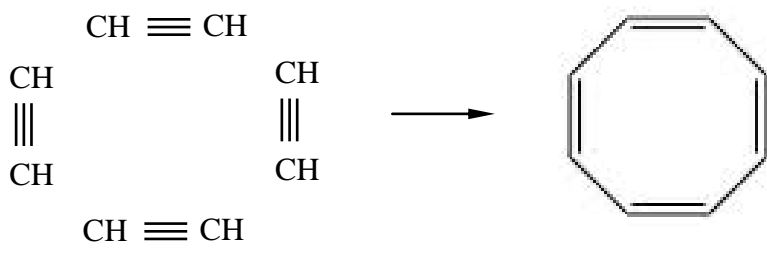
Prin trimerizarea acetilenelor se obțin compuși cu inel benzenic. Reacția poate avea loc termic sau catalitic:



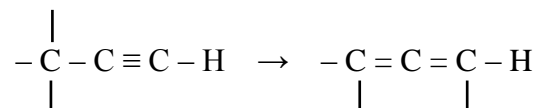
Metilacetilena (propina) poate fi trimerizată la 1,3,5-trimetilbenzen (mezilten) în prezență de acid sulfuric:



Tetramerizarea acetilenei la ciclooctatetraenă are loc în prezența unor catalizatori complecși de nichel:

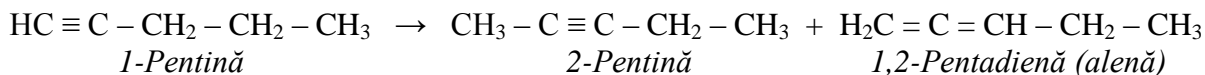


C. Reacții ale poziției propargilice. Transpoziția propargilică alchină – alenă



Poziția α din vecinătatea legăturii triple (*poziție propargilică*) este mai reactivă, întocmai ca poziția alilică din alchene [Avram 1983, p. 229].

Alchinele având un atom de hidrogen propargilic suferă, la tratare cu KOH alcoolic și temperatură, o izomerizare prin care trec în alene (1,2-diene); reacția este reversibilă. De ex., din propină se obține alenă. La alchinele superioare are loc și migrarea legăturii triple marginale înspre interiorul catenei:



Bibliografie

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