

**ALCHENE**



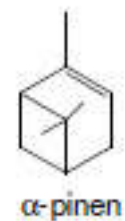
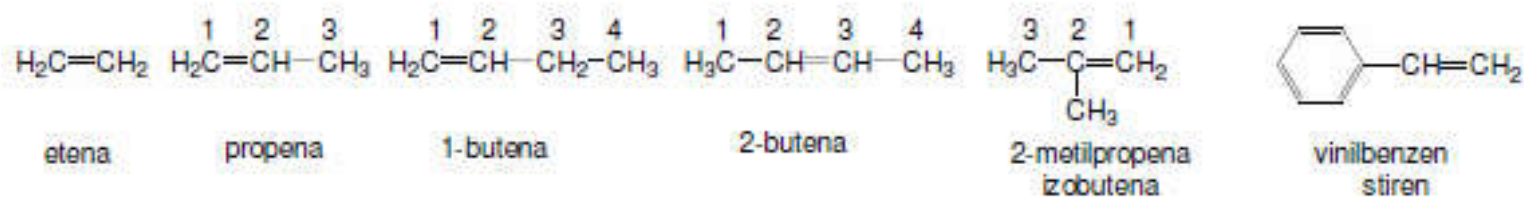
## Definitie, clasificare, nomenclatura

Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate, cu o **grupă funcțională omogenă**, care au cel puțin o legatură dublă C=C și cu atomi de carbon hibridizați  $sp^2$  și care au gradul de nesaturare cel puțin 1. Formula generală pentru alchenele simple (cu o singură legatură dublă) este:  $C_nH_{2n}$ .

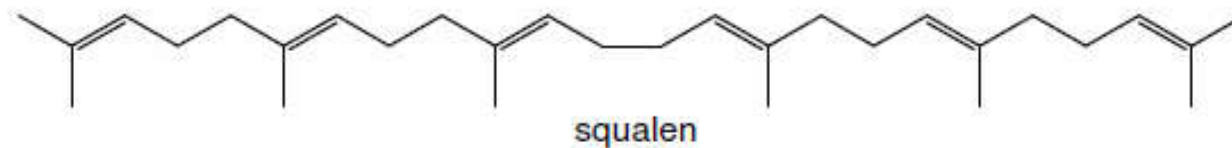
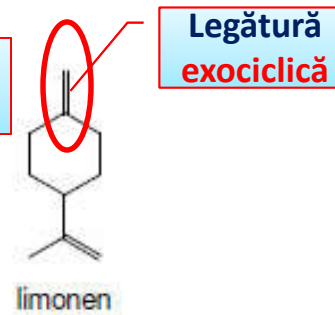
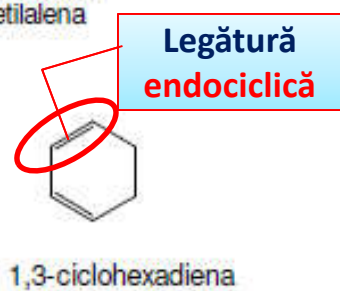
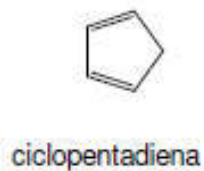
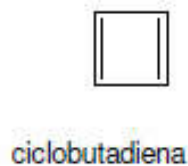
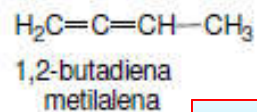
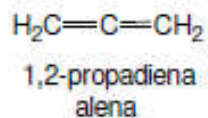
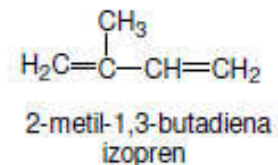
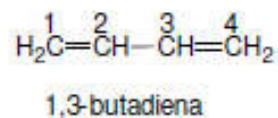
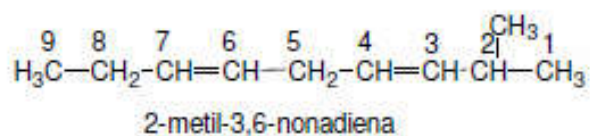
În funcție de numărul de legături duble C=C, alchenele se clasifică în:

1. - alchene cu o singură legatură dublă;
2. - alchene cu mai multe legături duble, care pot să fie:
  1. - cu legături duble izolate;  $R-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$
  2. - cu legături duble cumulate;  $R-CH=C=C=C-CH_3$
  3. - cu legături duble conjugate;  $R-CH=CH-CH=CH_2$

- alchene cu o singura legatura dubla, cu catena liniara, ramificata sau ciclica:

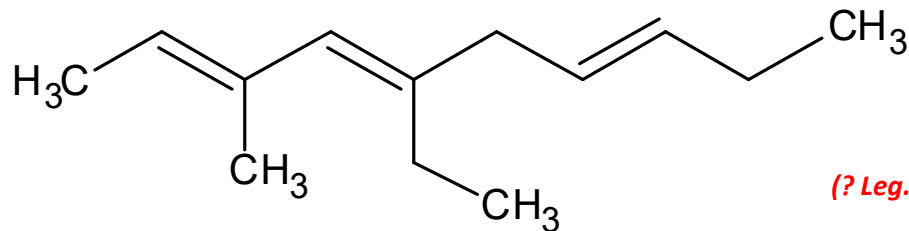


- alchene cu mai multe legaturi duble, cumulate, izolate sau conjugate:



## Nomenclatura alchenelor conform regulilor IUPAC:

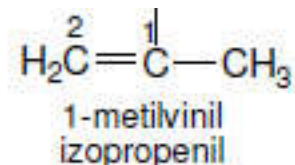
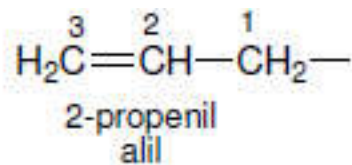
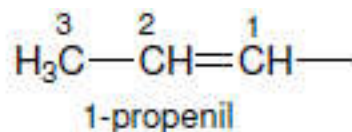
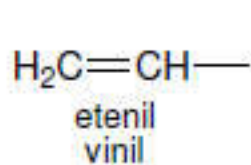
- pentru compusii cu legaturi duble se folosesc aceleasi reguli ca la alcani dar se înlocuieste sufixul **“an”** cu sufixul **“ena”**;
- daca în molecula sunt mai multe legaturi duble se adauga particulele multiplicative **“di”, “tri”, “tetra”, etc.**;
- se numeroteaza catena cea mai lunga începând de la capatul cel mai apropiat de dubla legatura;
- se indica, înaintea denumirii hidrocarburii care corespunde cu catena cea mai lunga, pozitia ramificatiilor ca radicali si a dublelor legaturi din catena principala prin numarul primului atom de carbon din legaturile duble;
- se denumeste hidrocarbura care corespunde catenei celei mai lungi cu sufixul corespunzator (de exemplu **“diena”, “triena”, “tetraena”, etc.**).



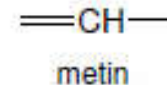
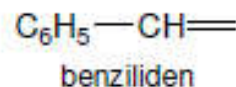
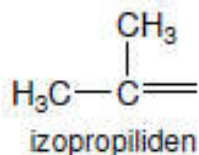
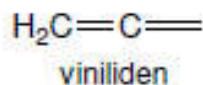
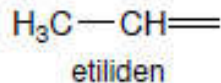
5-etil-3-metil-deca-2,4,7-triena

- Exista mai multe denumiri traditionale care sunt acceptate în nomenclatura rationala (vezi exemplele de mai sus): *stiren*, *izopren*, *alena*, *limonen*, *norbornen*,  *$\alpha$ -pinen*, *squalen*

Denumirea radicalilor: alchen(a) + sufixul ***“il”*** indicând și poziția legăturii duble (atomul care are valența liberă, are întotdeauna poziția 1):

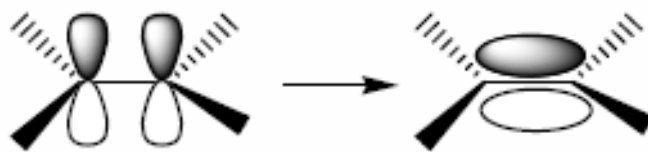


Radicalii bivalenți: se adaugă sufixul ***“iden”*** la numele radicalului monovalent, care are deja sufixul ***“il”*** (în acest fel sufixul pentru radicalii bivalenți devine ***“iliden”***):



## Structura electronica si reactivitatea

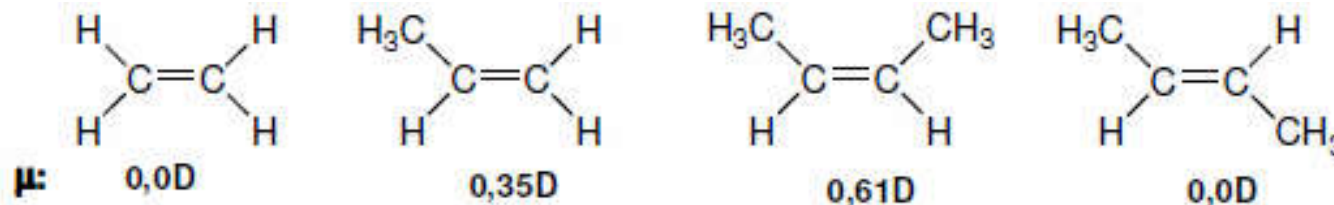
atomii de carbon din legaturile duble ale alchenelor sunt hibridizati  $sp^2$  si au geometrie plana. **Legatura dubla** este formata dintr-o **legatura  $\sigma$** , formata prin întrepatrunderea coaxiala a orbitalilor hibridizati  $sp^2$  ai celor doi atomi de carbon si o **legatura  $\pi$** , formata prin întrepatrunderea laterala a orbitalilor  $p$  nehibridizati:



Distanța de legatură (pentru legatură C = C) în alchenele obișnuite este mai mică (1,33Å) decât cea pentru o legatură simplă (1,54Å).

În funcție de structura (constituția și configurația) moleculei alchenele sunt molecule polare sau nepolare.

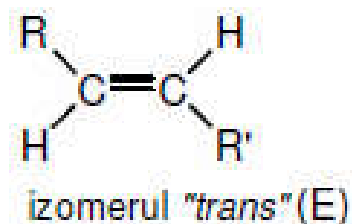
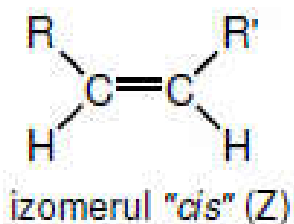
Alchenele în care momentele dipolare de legătură ( $Csp^3 - Csp^2$  – efecte inductive donoare ale grupărilor alchil) se compensează reciproc sunt NEPOLARE; cele în structura cărora nu apare această compensare sunt polare, desigur cu polaritate scăzută.





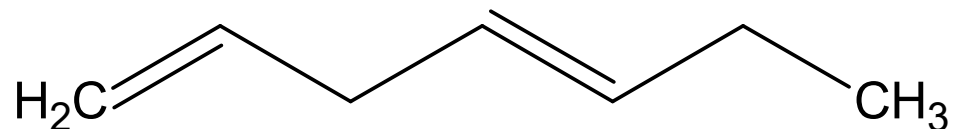
Rotatia libera în jurul legaturii duble nu este posibilă decât prin decuplarea electronilor p, ceea ce **necesita o energie de cca 60 kcal/mol** și se poate realiza doar sub acțiunea unor reactanți potriviți sau a radiațiilor ultraviolete de energie mare.

Rotatia libera în jurul legaturii duble fiind împiedicată în condiții obișnuite, este posibilă o diastereoizomerie *cis-trans*, **care apare atunci când cei doi substituenți, de la fiecare din cei doi atomi din dubla legatură, sunt diferiți:**



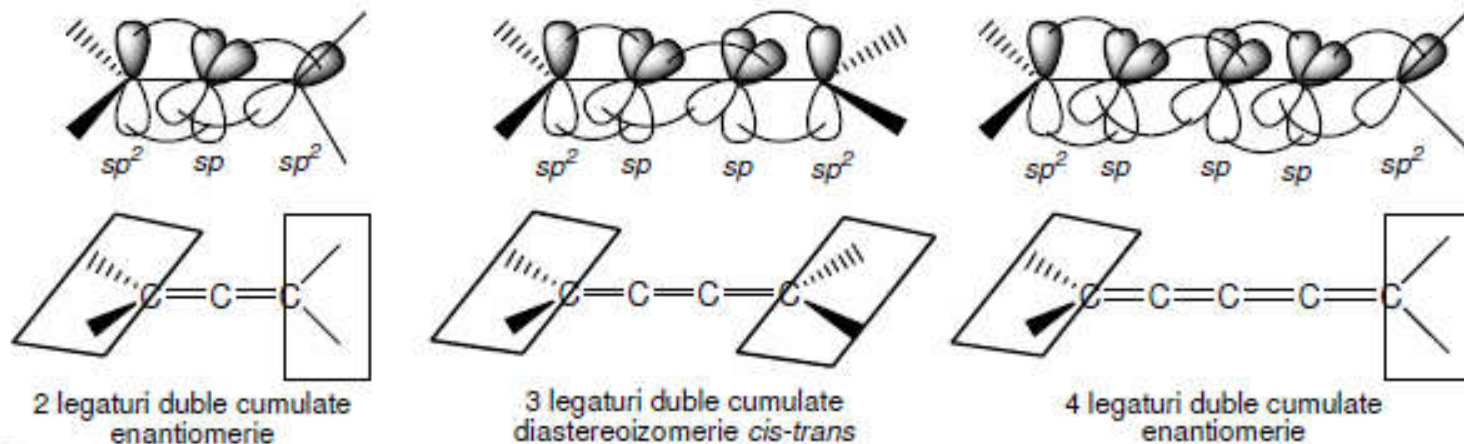
Alchenele cu mai multe legaturi duble (polienele) au structuri diferite în functie de pozitia reciproca a legaturilor:

- în alchenele cu legaturi duble *izolate*, *acestea nu se influenteaza reciproc*, fiecare legatura dubla este formata din câte un orbital de legatura  $\sigma$  si un orbital de legatura  $\pi$ , distanta de legatura, unghiurile de valenta si geometria plana fiind practic identice cu alchenele cu o singura legatura dubla. Atomii de carbon hibridizati  $sp^3$  care despart legaturile duble izolate au configuratia tetraedrica obisnuita din catenele saturate de atomi de carbon;

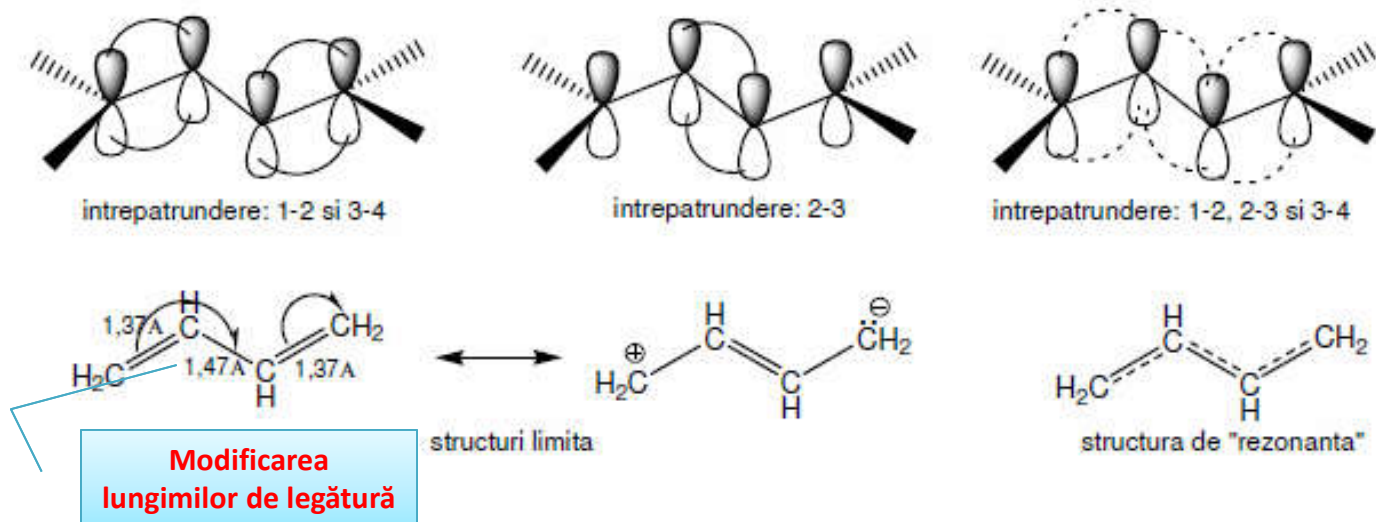


- alchenele cu duble legaturi **cumulate** (“alenele”) au **atomii de carbon de la capetele catenei** hibridizati  $sp^2$  si **atomii de carbon comuni legaturilor duble cumulate** hibridizati  $sp$ .

- Planurile în care se gasesc orbitalii de legatura  $\pi$  ai legaturilor cumulate succesiv sunt perpendiculare între ele; planurile în care se gasesc substituentii de la atomii de carbon de la cele doua capete de catena, sunt de aceea **perpendiculare**, în cazul unui numar par (2,4,6...) de legaturi duble cumulate – posibilitatea de apariție a **enantiomeriei** si coplanare, în cazul unui numar impar (1,3,5...) de legaturi duble cumulate – posibilitatea apariției diastereoizomeriei geometrice:

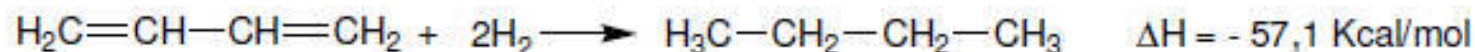
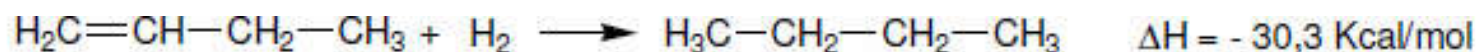


alchenele cu duble legaturi conjugate (în care **legaturile duble sunt despartite de o singura legatura simpla**) au toti atomii de carbon din catena cu legaturile duble conjugate, hibridizati  $sp^2$  si **orbitalii p nehibridizati sunt coplanari**; → o întrepatrundere paralela a orbitalilor p **nu numai între atomii de carbon care sunt legati prin legatura dubla**, dar si între cei între care în formulele de constitutie obisnuite apare legatura simpla. → orbital molecular  $\pi$ , de energie minima, extins dealungul întregului sistem de legaturi duble conjugate (structura de “rezonanta”);



**Conjugarea** duce însa la o **stabilizare a moleculelor** cu legaturi duble conjugate, stabilizare exprimata prin **“energia de conjugare”**, care *reprezinta diferenta dintre energia unei molecule ipotetice în care nu apare conjugarea si molecula reala cu dublele legaturi conjugate.*

În cazul butadienei, energia de conjugare poate fi determinata experimental din diferenta dintre entalpiile reactiilor de hidrogenare ale 1-butenei (înmultita cu 2 pentru doua legaturi duble) si 1,3-butadienei:



$$E_c = 2 \times (30,3) - 57,1 = 3,5 \text{ Kcal/mol}$$

## Reactivitatea generala

alchenele au legaturi duble, care sunt în general mai reactive decât legaturile simple, reactiile favorizate energetic fiind cele de **aditie**.

Legaturile duble din alchene sunt usor polarizabile datorita mobilitatii electronilor  $\pi$ ; pe de alta parte, orbitalii de legatura  $\pi$  a caror densitate de electroni este maxima într-un plan perpendicular pe planul legaturilor  $\sigma$  ale atomilor de carbon hibridizati  $sp^2$  cu simetrie plana trigonala, interactioneaza mai usor cu reactanti cu deficit de electroni cum sunt cei radicalici sau electrofili.

De aceea, reactiile cele mai frecvente la alchene sunt cele de **aditie radicalica (AR)** si **aditie electrofila (AE)**.

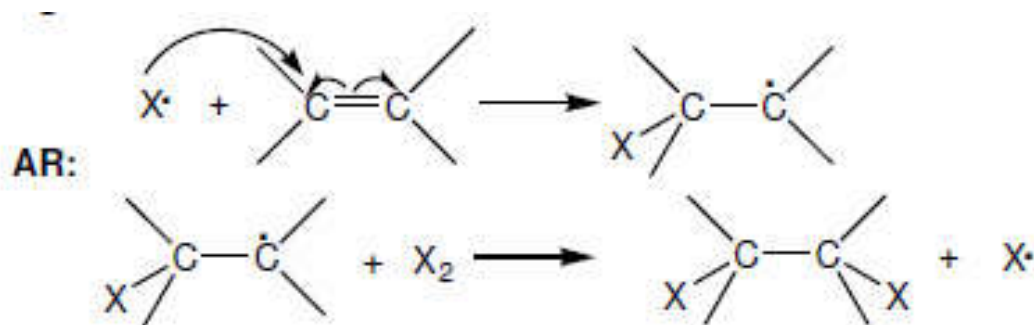
Pentru aditiile nucleofile sunt necesare conditii speciale datorita respingerilor dintre electronii nucleofilului si electronii  $\pi$

## Aditiile radicalice (AR):

cu un reactant care formeaza usor atomi sau radicali liberi:

- halogenii, unii hidracizi (HBr, HCl), hidrogenul sau oxigenul ( $H_2$ , în prezenta de catalizatori,  $O_2$ ), alchene (polimerizare); ca intermediari se formeaza radicali liberi);

- reactiile au loc în faza gazoasa sau în medii nepolare, la lumina, temperatura sau initiatori radicalici. În cea mai mare parte aditiile radicalice decurg ca reactii înlantuite cu etape de initiere, propagare (în care se formeaza produsii) si de întrerupere. Legatura dubla se scindeaza homolitic:



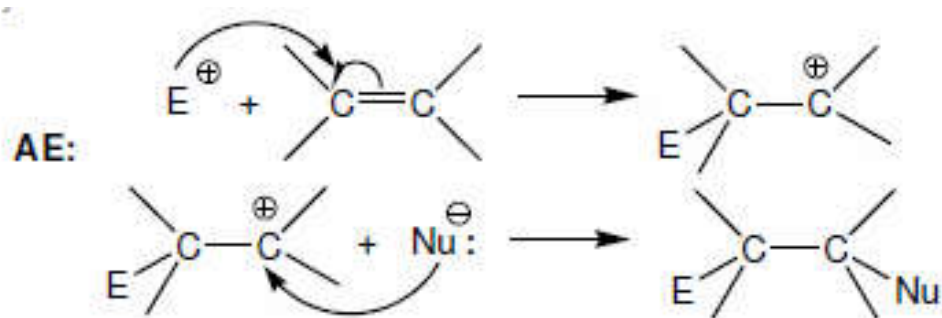
## Aditiile electrophile (AE):

au loc cu un reactant electrophil cationic ( $H^+$ ,  $Cl^+$ ,  $Br^+$ , carbocationi  $R^+$ ) sau un electrophil neutru (acizi slabi ca de exemplu apa, alcoolii, acizii carboxilici) în acest caz reactiile având loc în prezenta unui acid mineral tare;

- ca intermediari apar carbocationi care se stabilizeaza prin reactia cu un anion sau o molecula neutra cu caracter nucleofil, dar uneori sunt posibile si transpozitii ale carbocationilor.

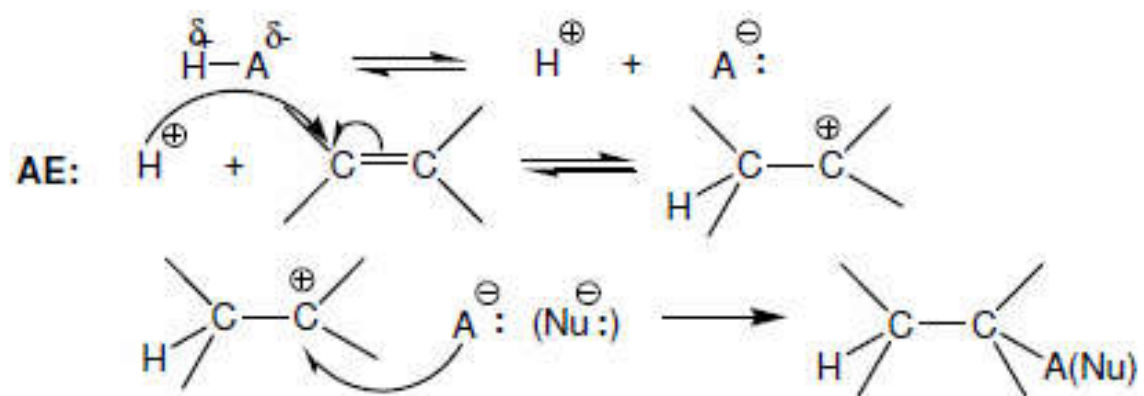
Reactiile au loc în faza lichida, în solutie de solventi polari, în absenta luminii sau a initiatorilor radicalici. Legatura dubla se scideaza heterolitic:

### Aditii electrophile cu electrophili reactivi:





**Aditii electrophile cu electrofili slabi, catalizate de acizi tari:**



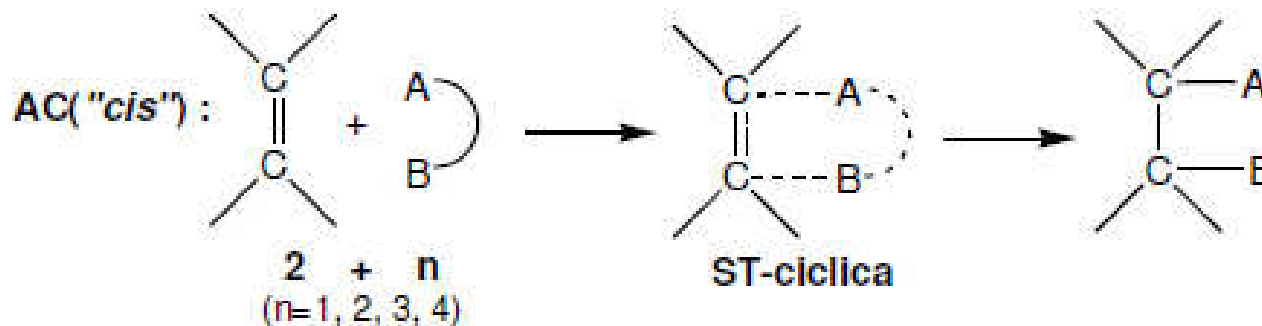
### Aditiile concertate (AC):

au loc cu reactanti polari cu un pol electrofil si unul nucleofil (compusi dipolari) sau cu reactanti practic nepolari.

Atacul reactantului (considerând alchena substratul) are loc concomitent la ambii atomi ai dublei legaturi, astfel încât formarea noilor legaturi ale atomilor de carbon din legatura dubla are loc în același timp (sincron) cu scindarea legaturii duble (hetero sau homolitic) și a legaturilor covalente din molecula reactantului;

În astfel de reacții **nu apar intermediari**, mai mult sau mai puțin stabili, **reacția decurge printr-o stare de tranziție ciclică**, în care numărul legaturilor care se formează este întotdeauna egal cu numărul legaturilor care se scindează.

Stereoselectivitatea – **cis** – adăția celor două grupe are loc pe aceeași parte a dublei legături

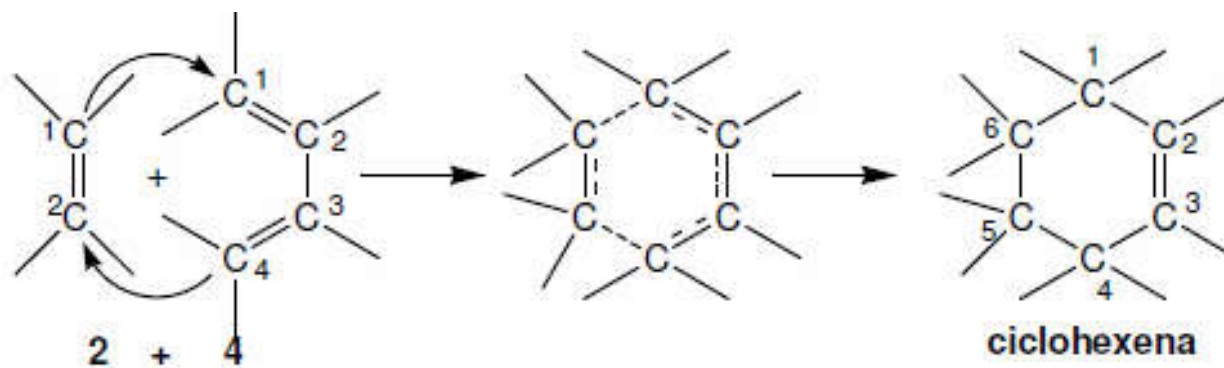


În funcție de numărul atomilor din reactant, aditiile concertate se clasifică în:

- **aditii 2 + 1** (cei doi atomi din legătura dublă și un singur atom din reactant, care are atât caracter nucleofil cât și electrophil sau este un diradical);
- **aditii 2 + 2** (reactantul are doi atomi sau grupe polare sau nepolare);
- **aditii 2 + 3** (reactantul este de obicei 1,3-dipolar);
- **aditii 2 + 4** (reactantul se aditionează prin atomi situați în poziție 1,4).

În cazul aditiilor 2 + 1 sau al aditiilor în care cele două fragmente din reactant nu se scindează complet (ceea ce înseamnă că au și legături multiple) produsul de reacție este ciclic (cu 3, 4, 5 sau 6 atomi în ciclu) și reacțiile sunt de aditie și ciclizare, *“cicloaditii”*.

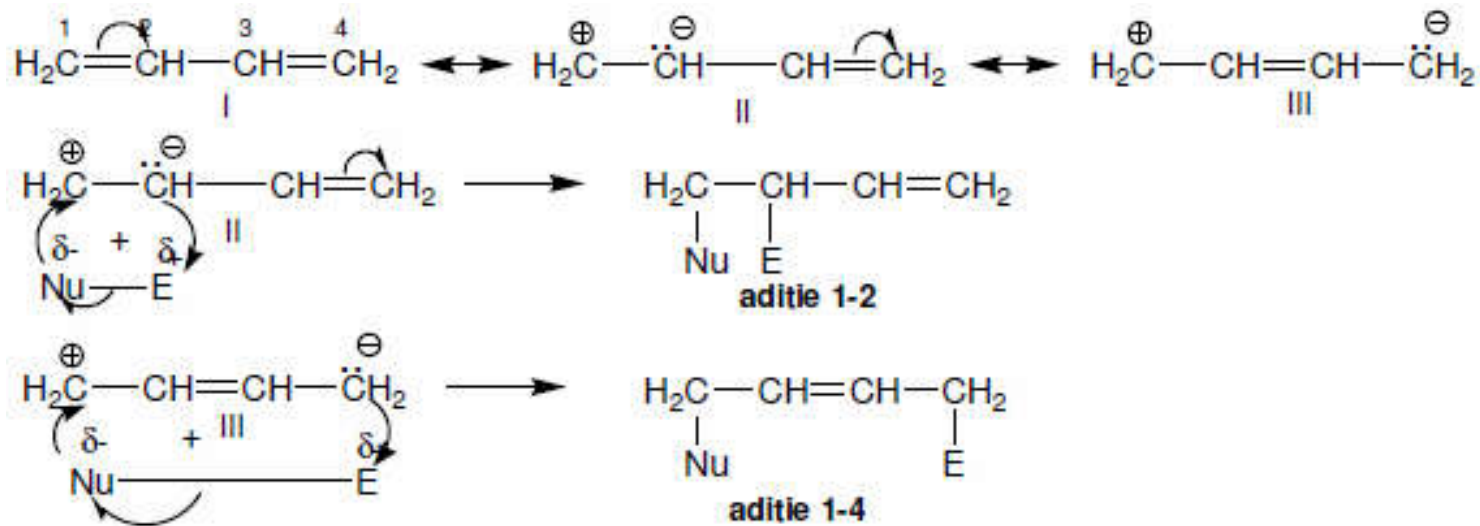
Exemplul cel mai obisnuit este cel al cicloaditiilor 2 + 4 (reactia “Diels-Alder” sau sinteza “dien”):



## Aditiile electrophile la diene conjugate

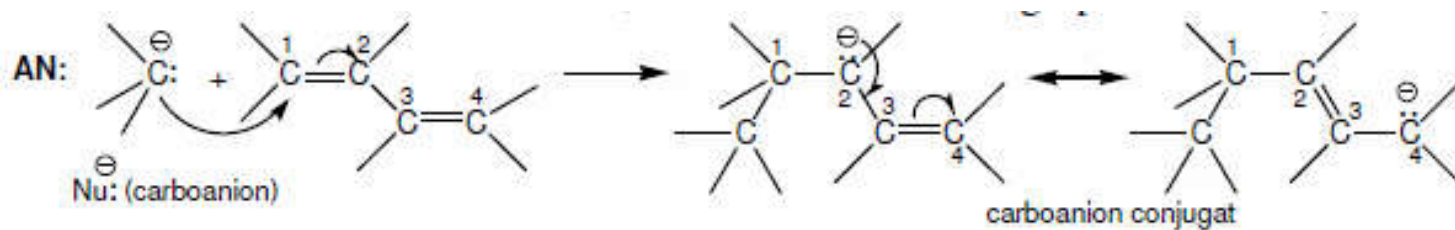
au loc diferit de cele ale alchenelor simple sau cu duble legaturi izolate, datorita conjugarii.

Structurile limita II si III (vezi schema de mai jos, care prezinta structurile limita cu sarcini despartite la butadiena) pot explica reactiile de aditie cu reactantul electrophil, aditii care pot avea loc în 1-2 sau 1-4 ca doua reactii concurente:



## Aditiile nucleofile (AN)

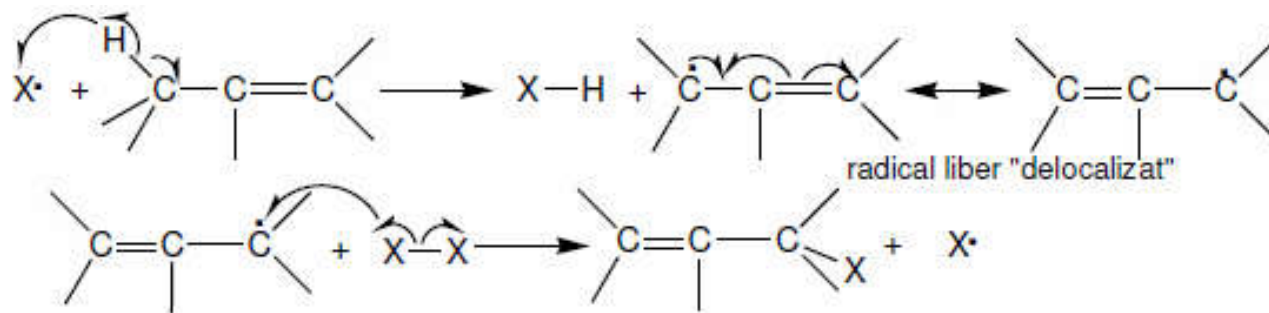
la alchene au loc mult mai rar, cu **nucleofili foarte reactivi** (carboanioni) si numai la alchene cu dubla legatura "activata" prin conjugare (diene, alchene ale hidrocarburilor aromatice, alchene substituie cu grupe cu efect -M):



## Reactii de substitutie radicalica (reactii în pozitie "alilică")

sunt reactii care au loc la atomii de carbon hibridizati  $sp^3$  vecini cu atomii  $sp^2$  din legatura dubla.

În aceste pozitii sunt posibile reactii de substitutie a legaturilor C – H sub actiunea unor reactanti radicalici (atomi de halogen, molecule de oxigen), reactii care decurg mai usor decât substitutiile radicalice din alcani.



Fiind reactii radicalice, ele decurg prin mecanisme înlantuite.

## Proprietati fizice

Datorita **polarizabilitatii mai mari a legaturilor duble** si a **polaritatii care apare la alchenele substituie nesimetric**, **interactiunile de tip van der Waals** dintre moleculele de alchene în faza condensata (lichida sau solida) sunt mai mari decât la alcani sau cicloalcani, ceea ce face ca punctele de topire si de fierbere ale alchenelor sa fie mai ridicate decât cele ale alcanilor cu acelasi numar de atomi de carbon în molecula.

Ca si la alcani primii 4 termeni ai seriei sunt gaze la temperatura obisnuita, apoi sunt lichide si de la peste 12 atomi de carbon sunt solide. Datorita geometriei moleculei în alchenele care prezinta diastereoizomerie *cis-trans* **punctele de topire si de fierbere** sunt diferite la cei doi izomeri, ceea ce permite separarea lor prin metode fizice (distilare, recristalizare, cromatografie).

Ca si celelalte hidrocarburi, alchenele sunt practic insolubile în apa, au densitate mai mica decât apa si sunt solubile în solventi nepolari sau putin polari (alte hidrocarburi, eteri, esteri, cetone). Datorita reactivitatii lor mari nu sunt folosite ca solventi pentru alte substante nepolare sau putin polare.

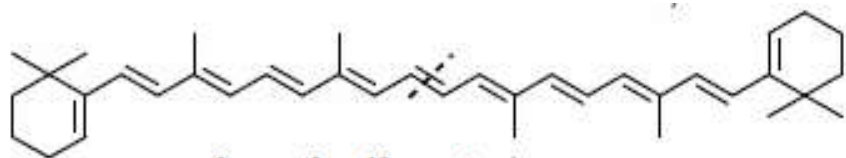


În ceea ce privește activitatea biologică, alchenele sunt, ca și alcanii și cicloalcanii, substanțe care **nu au o toxicitate ridicată**.

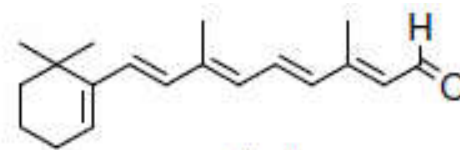
Multe alchene superioare cum sunt terpenele de diferite tipuri (mono-, sesqui-, di- sau tri-terpenele) sunt substanțe naturale sintetizate mai ales de plante. Dintre acestea sunt unele cu proprietăți fiziologice remarcabile:

**$\alpha$ - și  $\beta$ -pinenii, limonenul** (substanțe cu proprietăți odorante dar și dezinfectante), **squalenul** (intermediar în sinteza steroizilor) și alte terpene superioare cu legături duble conjugate ( $\alpha$ -,  $\beta$ - sau  $\gamma$ - carotinele cu formula moleculară  $C_{40}H_{56}$ ) sau derivați cu grupe funcționale cu oxigen ai acestora (**vitaminele A, K, D, hormoni steroizi**, etc).

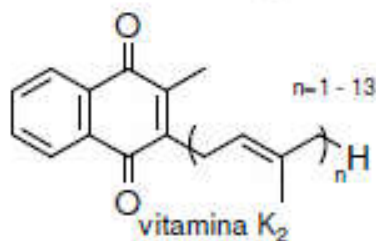
**Politerpenele** importante sunt **cauciucul natural și gutaperca** (polimeri ai izoprenului cu duble legături în *cis* și respectiv *trans*).



β-carotina (β-caroten)  
provitamina A

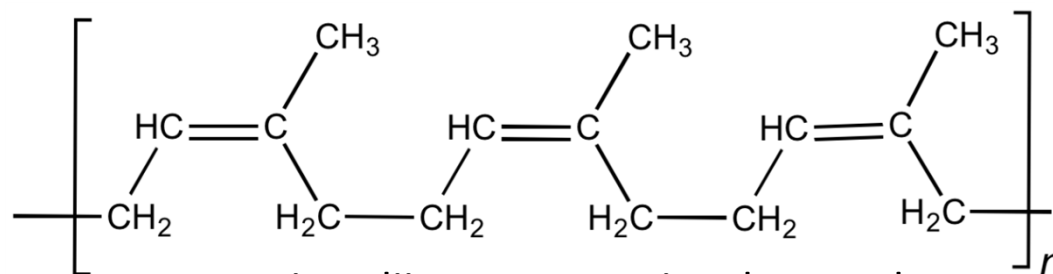


retinal  
vitamina A

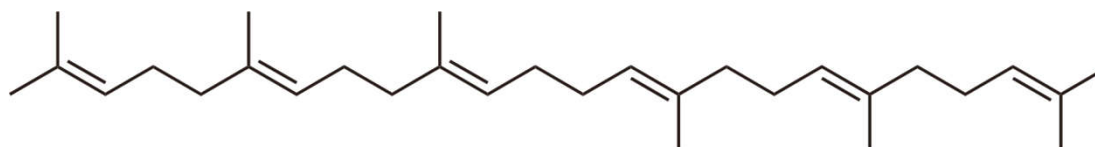


vitamina K<sub>2</sub>

*Vitamina antihemoragică*  
*– efect coagulant asupra sângelui*

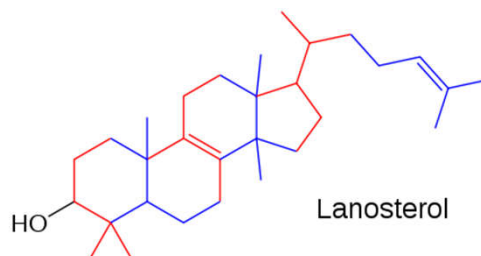


*cis-poliizopren; cauciucul natural*



Squalen – surse: grăsimea din ficatul de rechin, uleiuri vegetale.

Este sursa primară a sintezei biochimice în organisme vegetale și animale a **steroizilor**.



Lanosterol

## Proprietati chimice

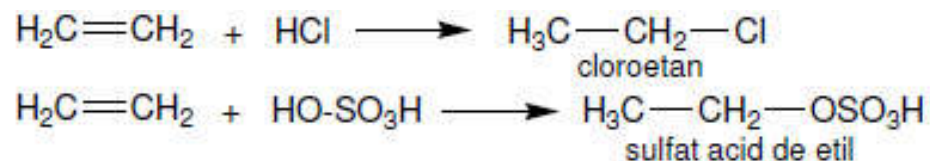
Aditii ionice la alchene.

Aditii electrofile la alchene.

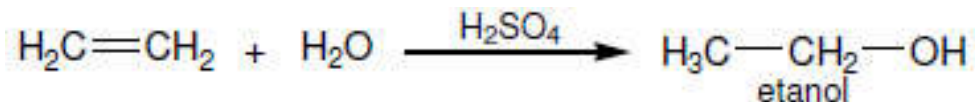
### Aditia acizilor:

Acizii minerali tari cum sunt hidracizii (HCl, HBr, HI) sau acidul sulfuric si derivatii lui organici, acizii sulfonici, reactioneaza usor cu alchenele, formând produși de aditie: derivati halogenati, esteri ai acidului sulfuric (sulfati acizi de alchil):

#### Descrierea mecanismului



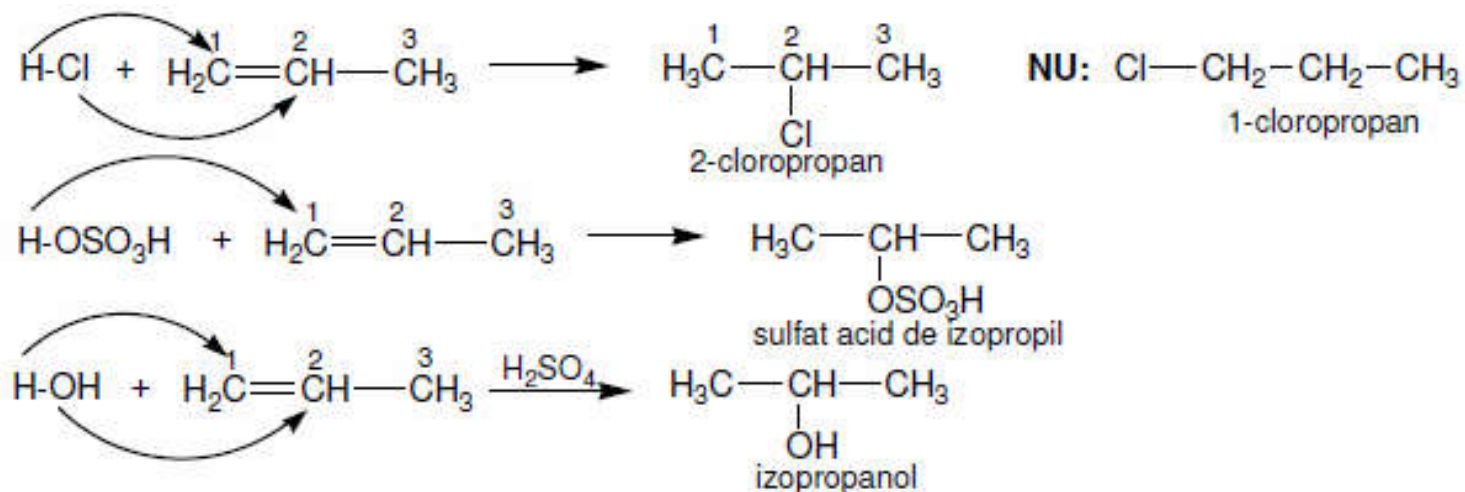
Aditia apei este tot o aditie electrofila, dar **apa, fiind un acid prea slab**, se aditioneaza doar în prezenta unui acid tare (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):

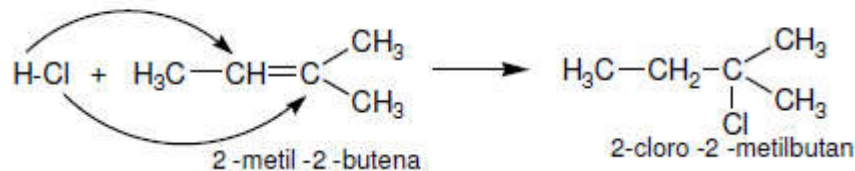


## REGIOSELECTIVITATEA (preferința pentru un anumit centru de reacție în moleculă)

La alchenele substituie, cu radicali alchilici saturați, nesimetric la dubla legatură (mono-, di-substituie geminal, sau trisubstituie), aditia este regioselectivă și se desfășoară conform regulii lui Markovnikov: *“la aditia acizilor la alchene substituie nesimetric, atomul de hidrogen din acid se leagă de atomul de carbon cel mai bogat în atomi de hidrogen”*.

Astfel, la aditia hidracizilor, a acidului sulfuric sau a apei la propena atomul de hidrogen din acid se leagă de atomul de carbon din poziția 1, care are doi atomi de hidrogen și nu la atomul din poziția 2 care are numai un atom de hidrogen:

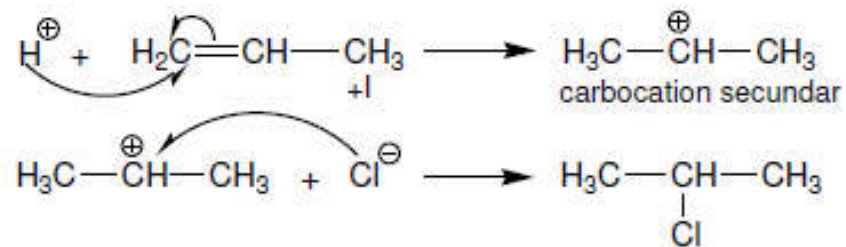




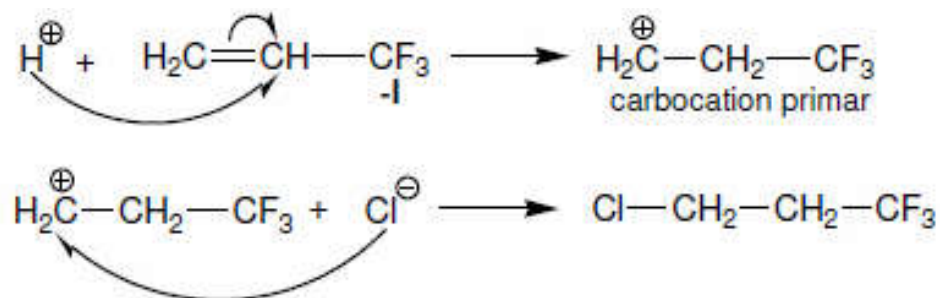
Regula lui Markovnikov este ușor explicată prin mecanismul aditiei electrophile și prin structura electronică a alchenelor.

Atacul reactantului electrophil (protonul) are loc la **atomul de carbon cu densitatea cea mai mare de electroni**. Radicalii alchilici legați de dubla legatură au un **efect inductiv respingător de electroni (+I) datorită polarității legăturii  $\text{Csp}^3 - \text{Csp}^2$** . Pe de altă parte, în urma atacului electrophil, se formează un **intermediar carbocationic**, care este cu atât mai stabil cât este mai substituit (stabilitatea carbocationilor crește de la cei primari la secundari și apoi terciari).

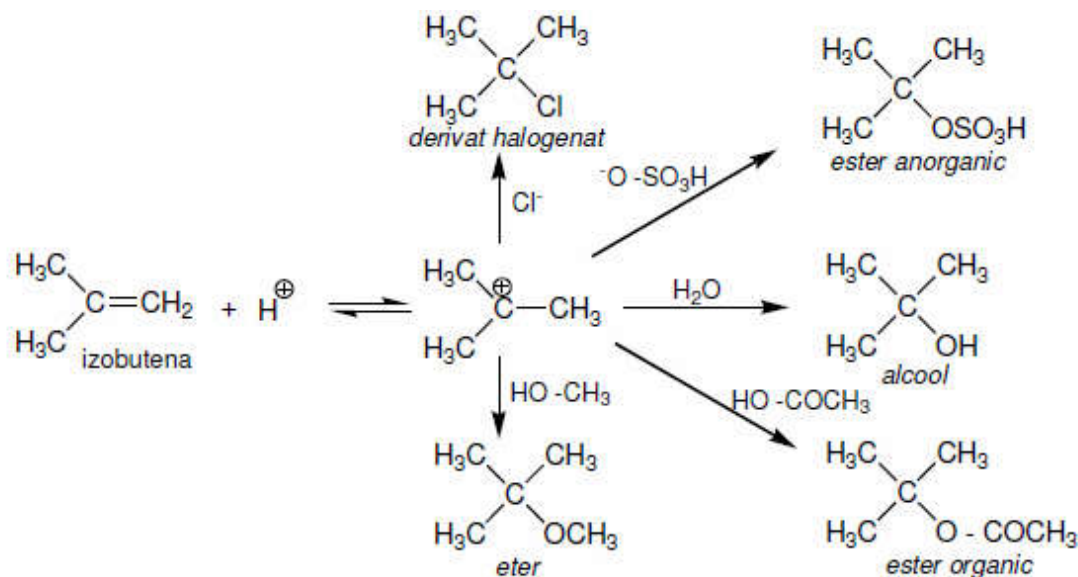
Mecanismul aditiei electrophile a hidracizilor la propena este prezentat mai jos:



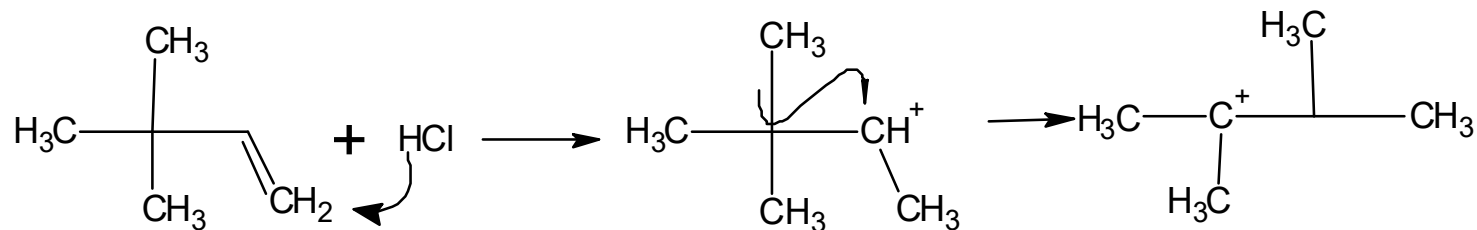
Atunci când substituentii nu sunt grupe alchil și nu au un efect respingător de electroni, cum este cazul unor grupe  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CCl}_3$  sau altele care au un efect atragător de electroni (-I) datorită atomilor electronegativi de halogen, aditiile electrophile ale acizilor au loc mult mai greu și nu respectă regula lui Markovnikov (aditii ***“anti - Markovnikov”***):



Carbocationii formati prin atacul electrofil al protonului pot sa reactioneze în continuare cu diversi nucleofili (nu numai anionii acizilor de exemplu  $\text{HSO}_4^-$ ) care se gasesc în sistem într-o concentratie suficient de mare (prezența mai multor produși în funcție de numărul de nucleofili din mediu constituie una dintre dovezile mecanismului de reacție).

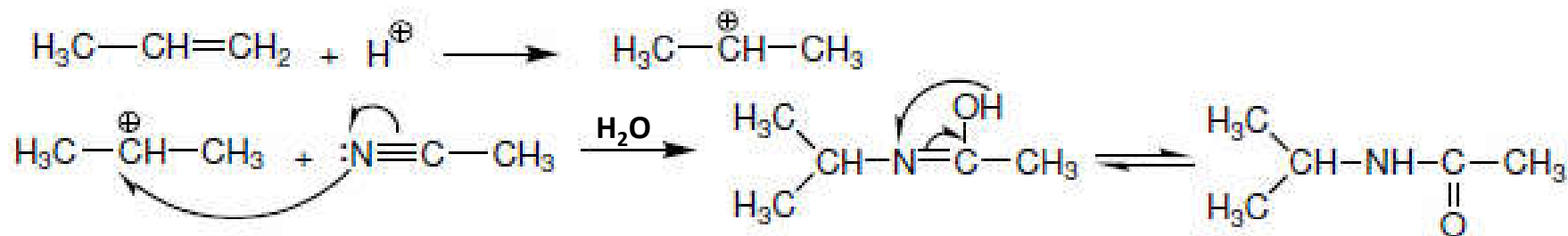
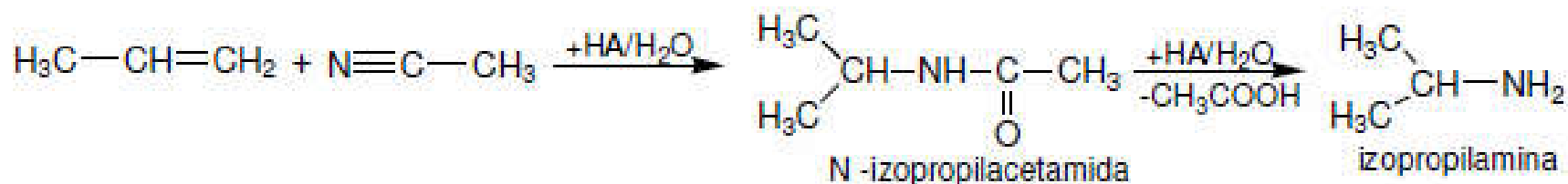


Înainte de a reactiona cu reactantul nucleofil, carbocationii pot sa se izomerizeze, prin **transpozitii (schimbarea constitutiei)**, în carbocationi mai stabili



**Reactia cu alti reactanti nucleofili în cataliza acida: aditia nitrililor (reactia Ritter):**

Carbocationii care se formeaza prin aditia electrophila a protonilor din acizii minerali tari pot sa reactioneze si cu reactanti nucleofili care nu sunt anionici sau cu oxigen, cum sunt cei cu un atom de azot cu caracter nucleofil din nitrili (R – CN).

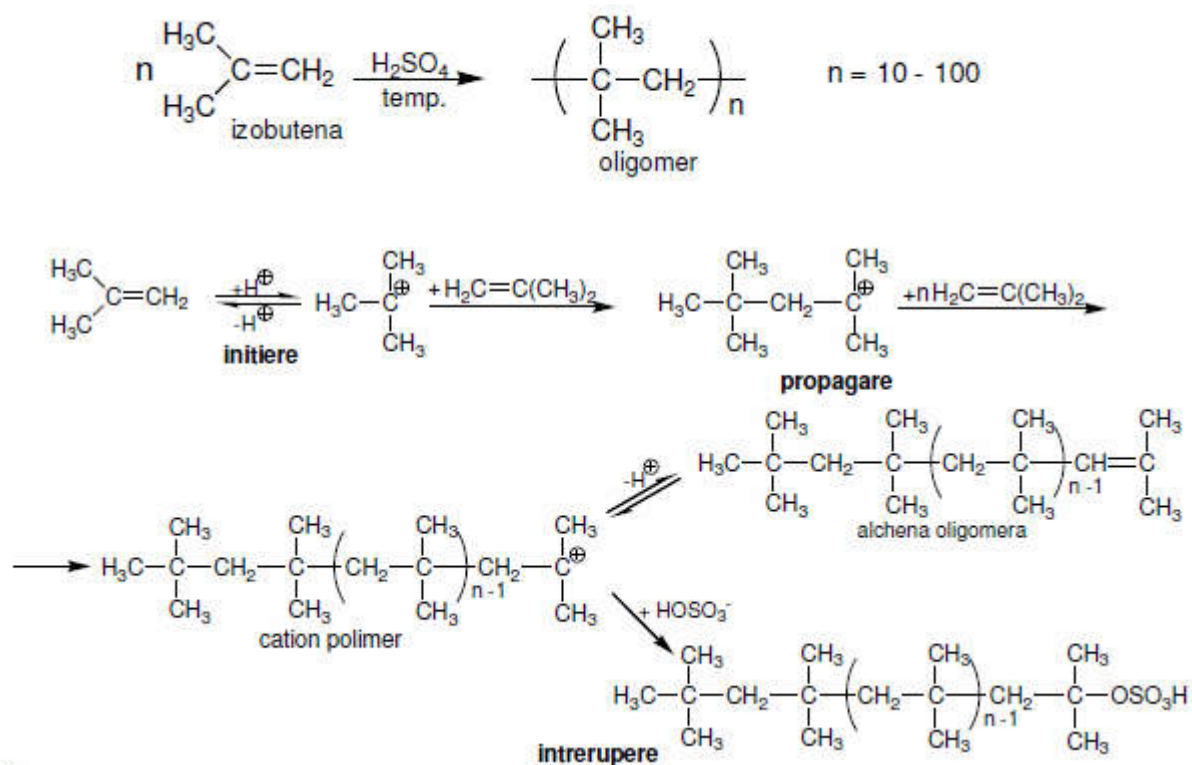




## Reactia cu alti reactanti nucleofili în cataliza acida: aditia alchenelor ca reactanti nucleofil

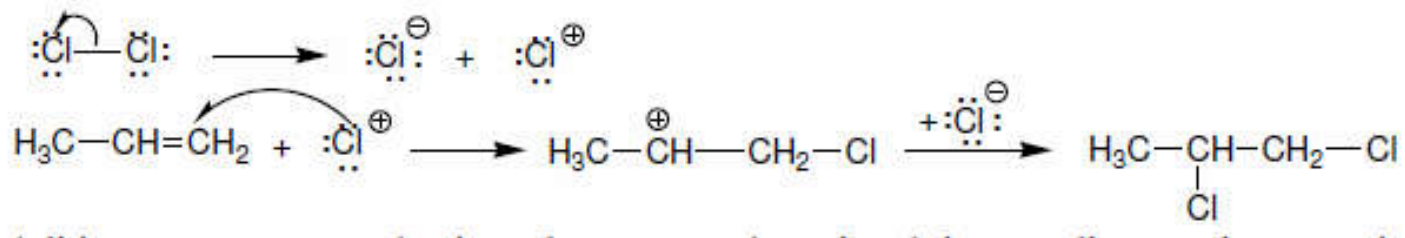
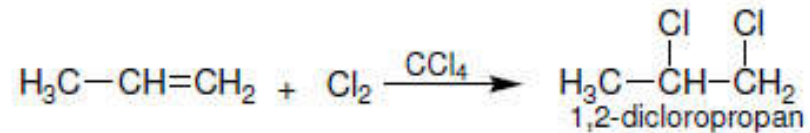
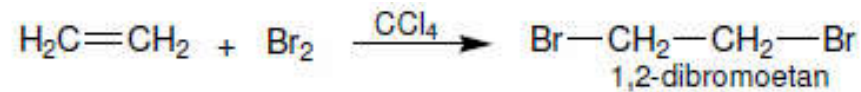
Polimerizarea în cataliza acida: în prezenta acizilor minerali tari ( $H_2SO_4$ ) sau a acizilor Lewis ( $BF_3$ ,  $HBF_4$ ) alchenele (mai ales cele cu catena ramificata) se transforma în carbocationi care se pot aditiona la dubla legatura din aceleasi alchene;

se formeaza carbocationi dimeri, trimeri..., oligomeri sau polimeri, care se stabilizeaza prin eliminare de protoni trecând în alchene polimere sau, prin reactie cu un reactant nucleofil, în derivati ai alcanilor superiori (sulfati acizi de alchil sau alcooli):

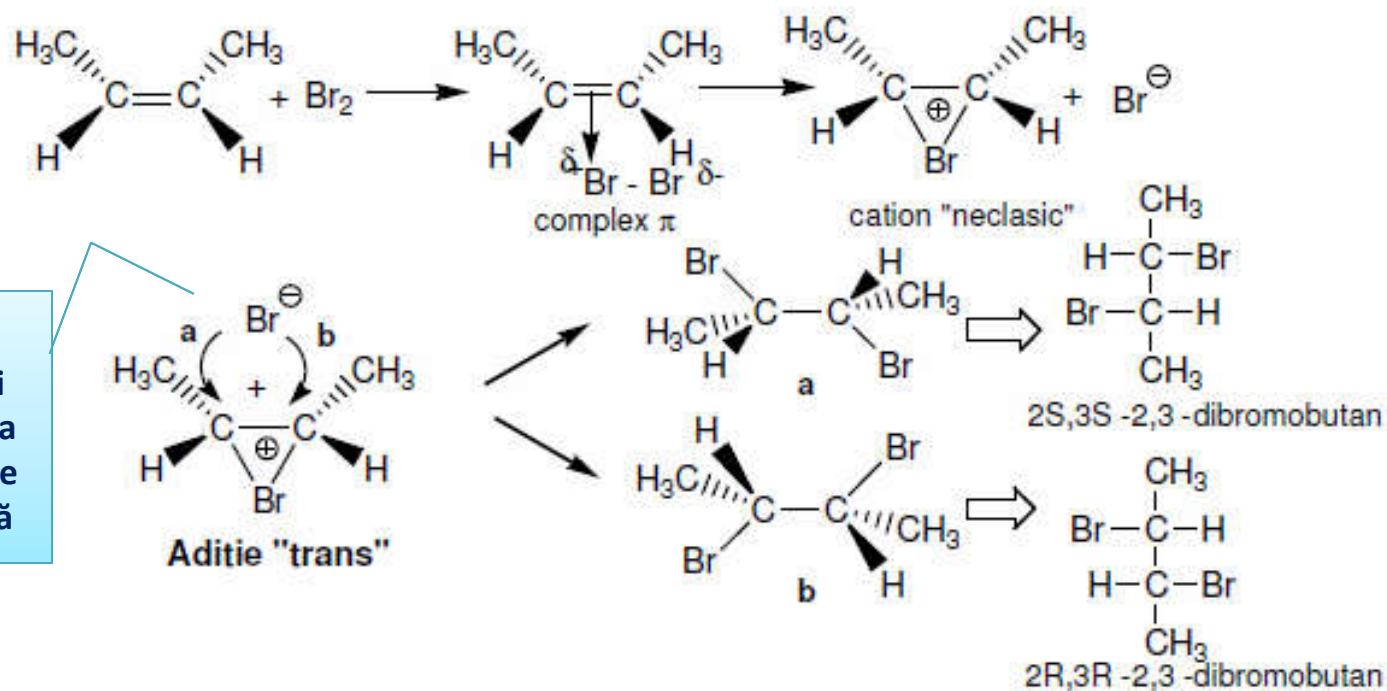


În cazul folosirii acidului sulfuric la temperatura obisnuita sau ridicata (reactia este exoterma) se formeaza polimeri cu grad mic de polimerizare, oligomeri ( $n=10 - 100$ ), deoarece reactia de intrerupere, care are o energie de activare mai mare are loc mai frecvent. Daca reactia se face la temperaturi scazute ( $- 50^\circ$ ) si cu acizi Lewis care nu au un anion reactiv ( $\text{HBF}_4$ ,  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) atunci se obtin polimeri superiori ( $n = 10^3 - 10^4$ ).

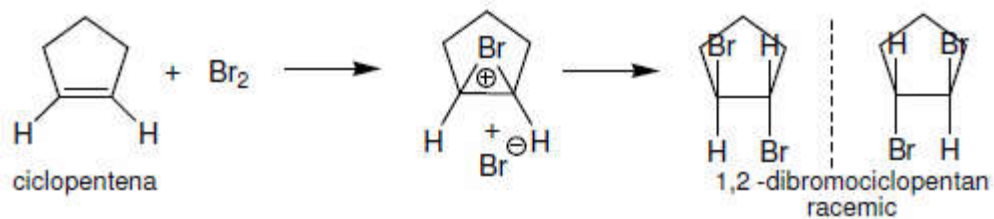
### *Aditia halogenilor ( $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{I}_2$ ):*



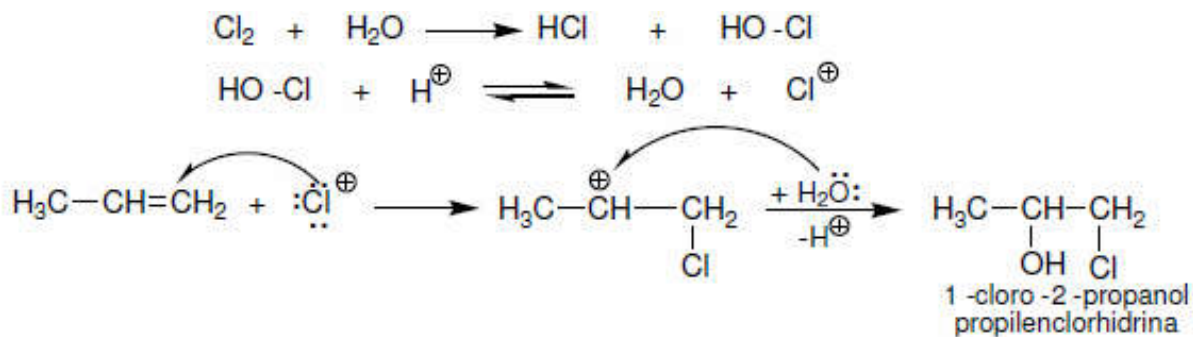
## Ioni "neclasici" – complex $\pi$



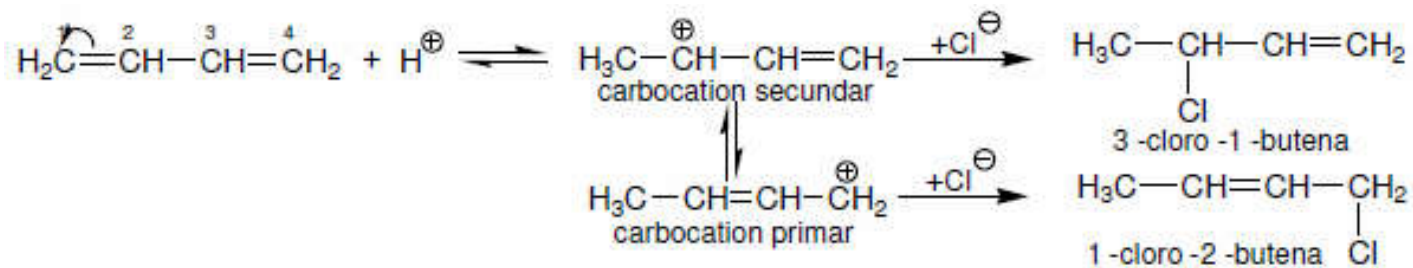
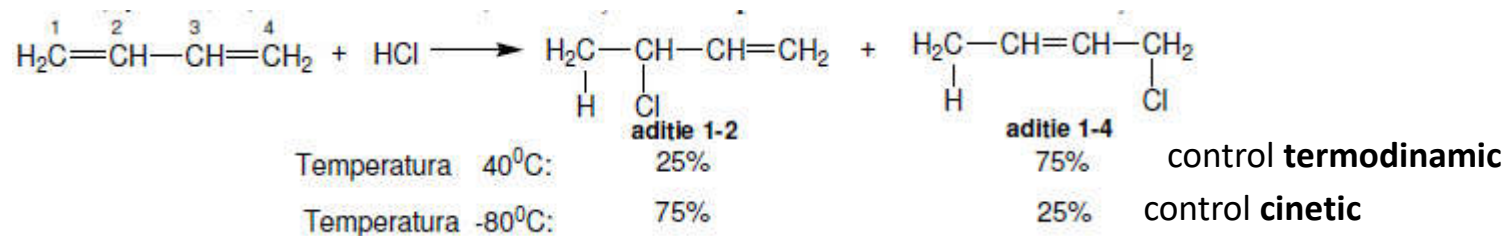
La alchenele ciclice, unde legatura dubla este numai *cis aditia bromului duce în exclusivitate* la perechea de enantiomeri:



*Aditia halogenilor în soluție apoasă (aditia acizilor hipohalogenosi):*



## Aditii electrophile la diene conjugate:



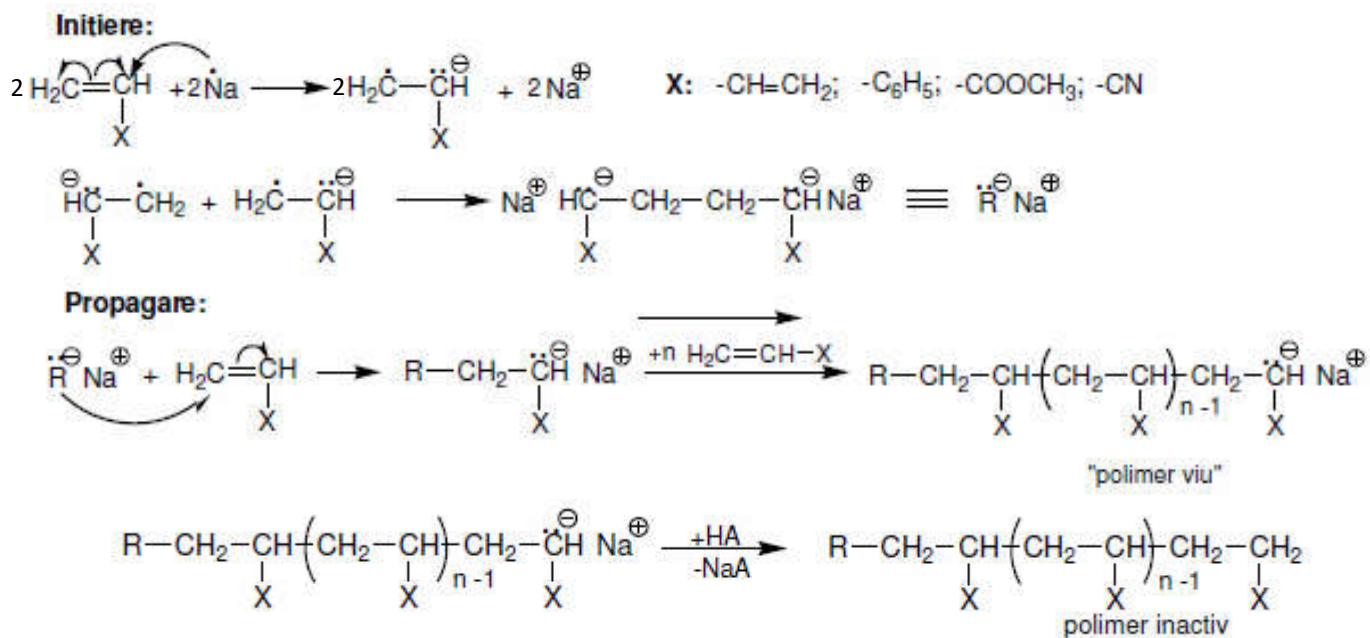
## *Aditii nucleofile la alchene (AN):*

au loc mult mai greu si numai cu reactanti nucleofili foarte reactivi cum sunt carboanionii. De asemenea alchenele trebuie sa fie "activate" prin conjugarea electronilor  $\pi$  ai legaturii duble cu grupe cu legaturi duble cu efect atragator de electroni

Polimerizarea anionica a alchenelor.

Alchenele "activate" care dau astfel de reactie sunt:

butadiena, stirenul, esterii acidului acrilic ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ ), acrilonitrilul ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ )

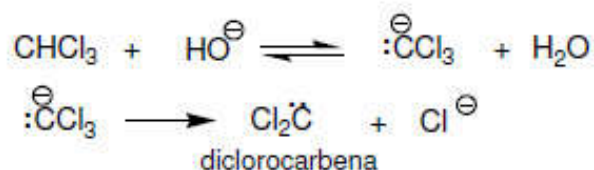
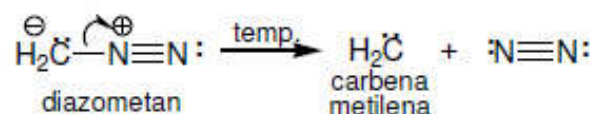


## Aditii concertate la alchene (AC):

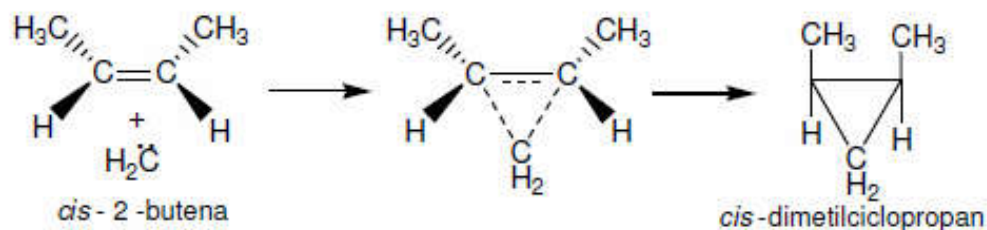
### Aditii concertate 2+1:

#### Aditia carbenelor

##### Formarea carbenelor "in situ":

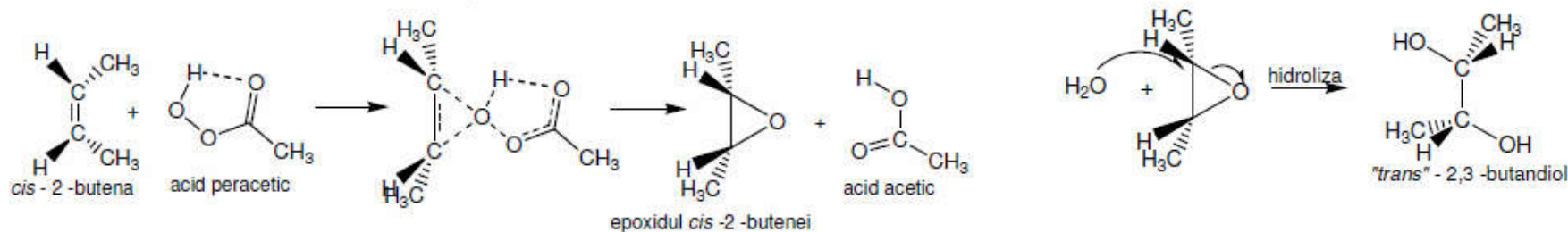


##### Cicloaditia 2 + 1 a carbenei la *cis*-2-butena



#### Aditia peracizilor

##### Cicloaditia 2 + 1 a acidului peracetic la *cis*-2-butena

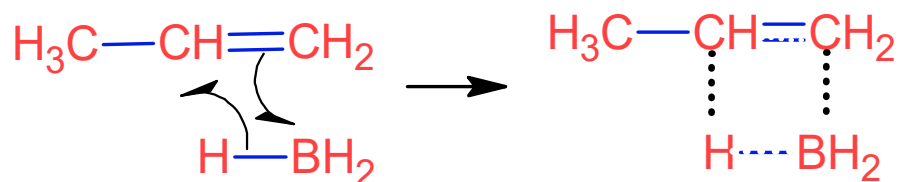
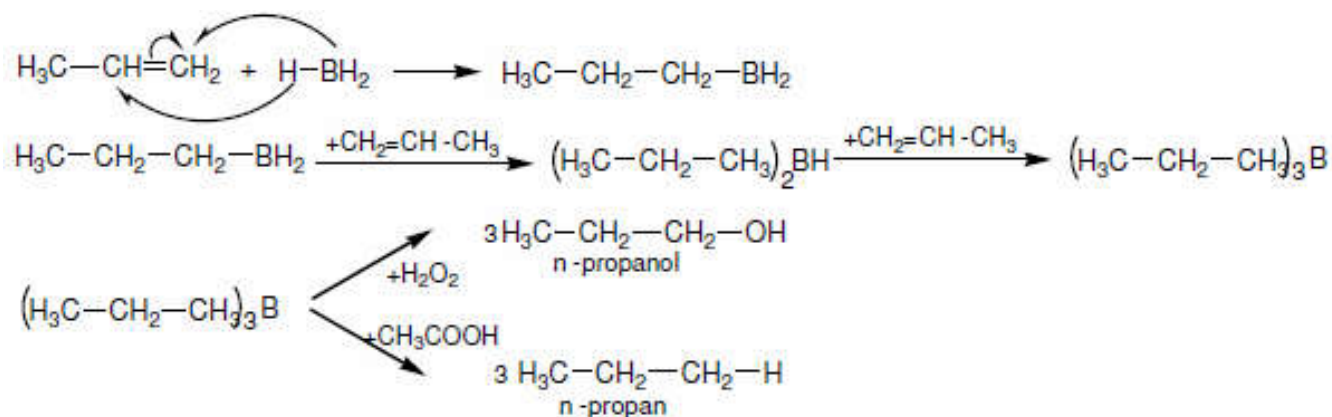


## Aditii concertate 2+2:

Sunt câteva reacții de aditie importante ale alchenelor, utilizate mai ales industrial:

- hidroformilarea alchenelor (sinteza "oxo")
- Polimerizarea stereospecifica (polimerizarea cu promotori organo-metalici)
- Hidrogenarea alchenelor, hidroborurarea (reactia cu boranii)
- Toate sunt aditii concertate care au loc stereospecific în *cis*, *produsii de reactie au o configuratie corespunzatoare acestui tip de aditie.*

### Aditia boranilor (BH<sub>3</sub>, RBH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>BH):







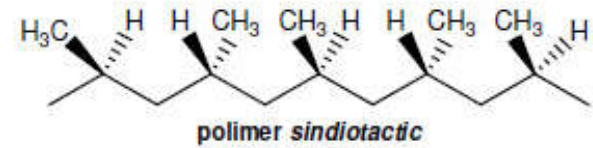
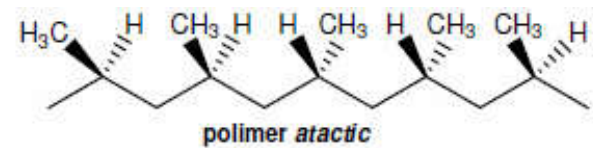
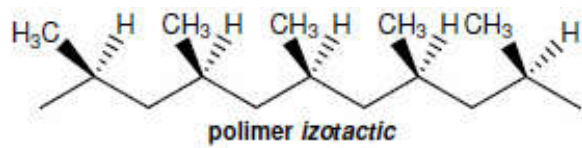
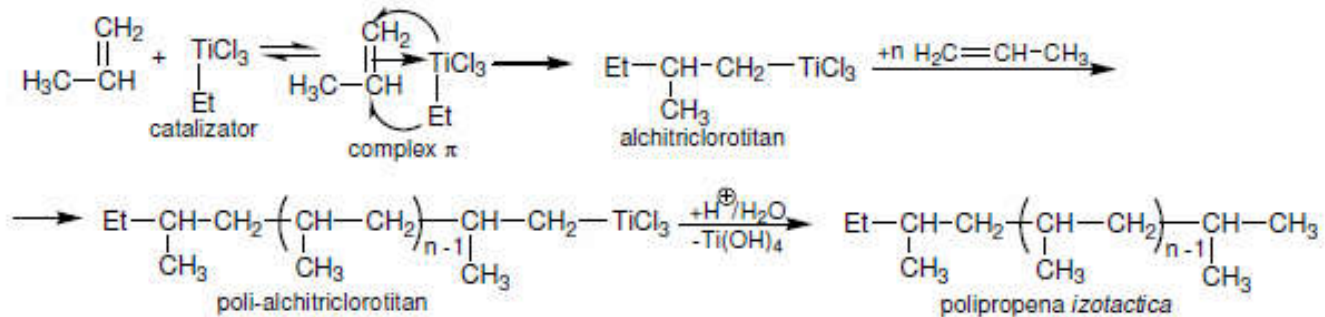
Polimerizarea cu promotori organo-metalici (polimerizarea stereospecifica, polimerizarea Ziegler-Natta):

este una dintre cele mai importante reactii de polimerizare a alchenelor care duce la polimeri cu grad mare de polimerizare, cu configuratie controlata. Catalizatorii folositi sunt acizi Lewis ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ) în stare anhidra si compusi organo-metalici (mai ales trietilaluminiumul,  $\text{Et}_3\text{Al}$ ). Reactia are loc tot printr-un complex  $\pi$  în care are loc o aditie concertata 2+2 care presupune tot o reactie de insertie:

### Formarea catalizatorului:

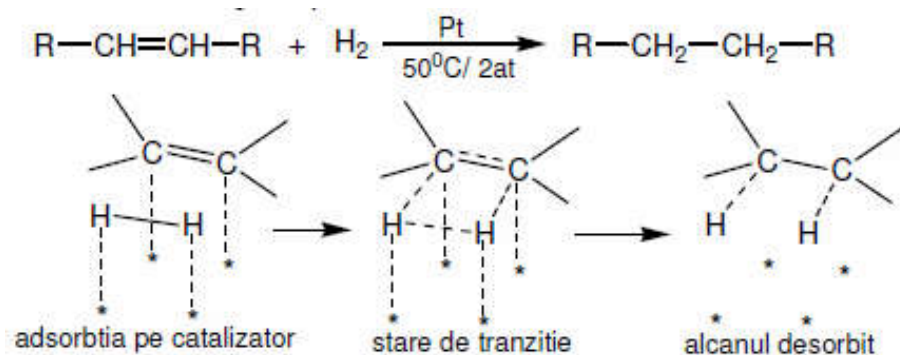


### Polimerizarea stereospecifica a propenei

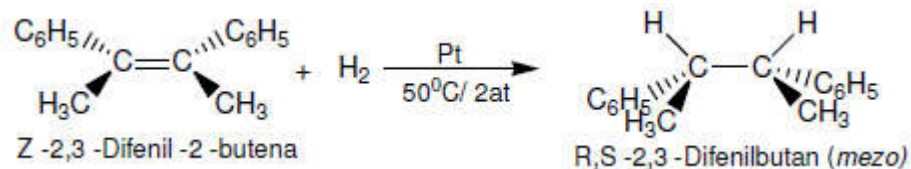


## Hidrogenarea catalitica a alchenelor:

Reactia are loc în faza lichida sau gazoasa în prezenta unui catalizator solid: “hidrogenarea în cataliza heterogena”. Metalele folosite sunt de obicei metale tranzitionale (Pt, Pd, Rh, Ni, Fe, Cu) sub forma de pulbere (metale fin divizate) astfel ca suprafata specifica a catalizatorului sa fie cât mai mare.



Reactia este stereoselectiva *cis*. Din Z-2,3-difenil-2-butena se obtine prin aditia în *cis*, mezo-2,3-difenilbutanul:



## Adiții concertate 2+3:

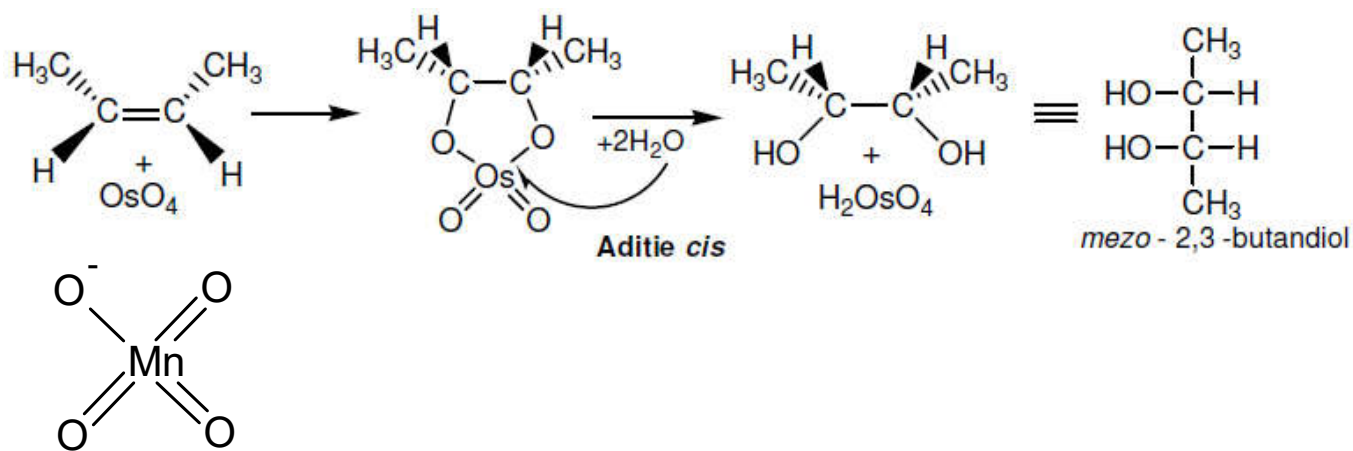
Sunt reacții în care reactanții sunt compuși **1-3 dipolari**, cu **atomi de oxigen sau azot** care au un atom electrophil, cu densitate scăzută de electroni și în poziția 3, un atom nucleofil cu densitate crescută de electroni.

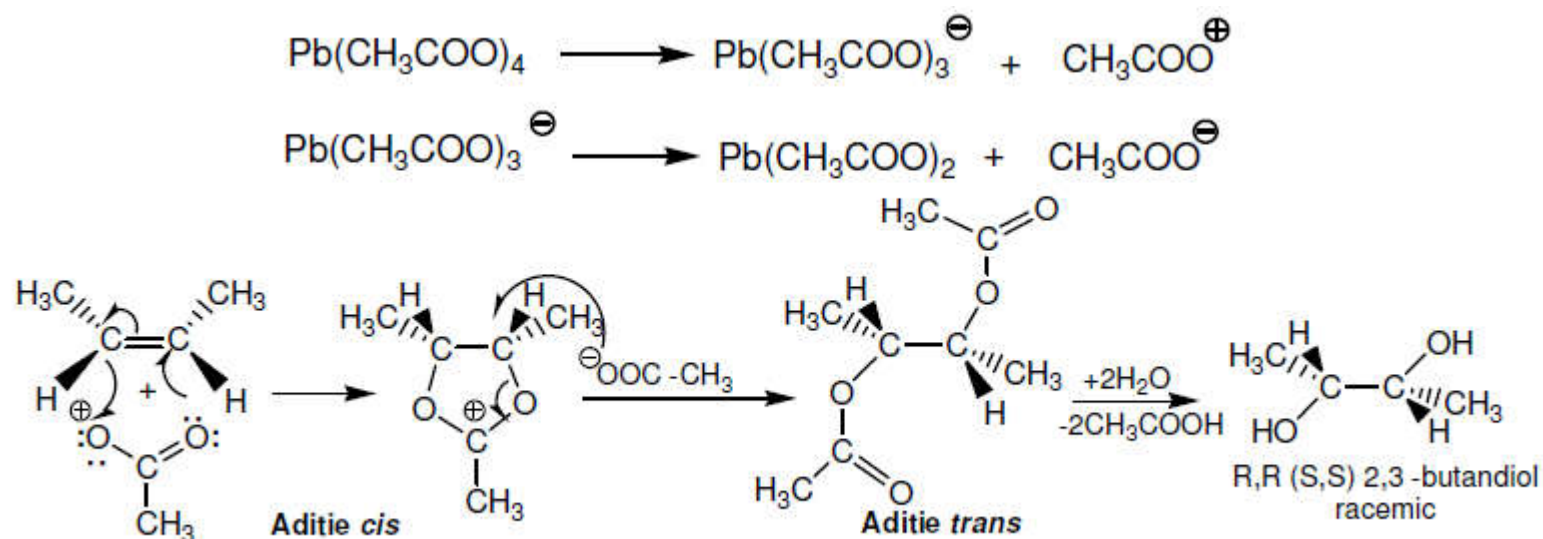
În cazul reactanților cu oxigen reacțiile sunt de oxidare a legăturilor duble cu formarea unor compuși cu grupe funcționale oxigenate (1,2-dioli, compuși carbonilici sau carboxilici).

Reacțiile pot fi considerate ca oxidări ale alchenelor cu agenți oxidanți prin intermediari ciclici.

Oxidarea alchenelor la 1,2-dioli: sunt reacțiile de oxidare blândă a alchenelor în care se scindează doar legătura  $\pi$ . Au loc cu agenți oxidanți cum sunt  $\text{KMnO}_4$  în mediu bazic, tetraoxid de osmiu sau tetraacetatul de plumb.

Oxidare cu  $\text{KMnO}_4$  sau  $\text{OsO}_4$  au loc în același fel, ca adiții concertate ale unui reactant 1,3-dipolar, cu un atom de oxigen electrophil și cu unul nucleofil în poziție 1,3:





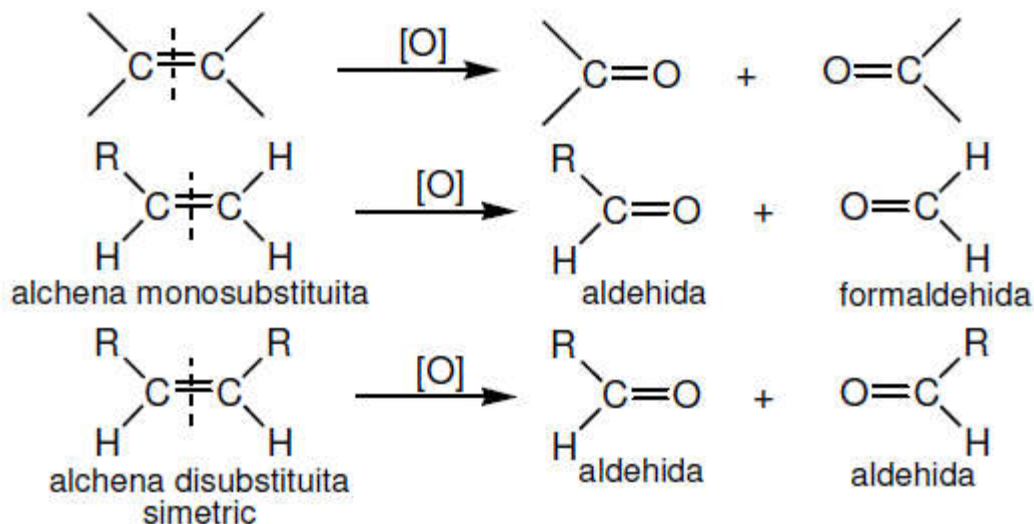
**Oxidarea cu tetraacetat de plumb a cis-2-butene are loc initial în *cis* cu formarea unui cation ciclic, apoi atacul în *trans* al anionului de acetat duce la un diester (diacetat) al 2,3-butandiolului, care prin hidroliza formeaza *R,R (S,S)-2,3-butandiolul* (amestecul racemic din cei doi enantiomeri)**

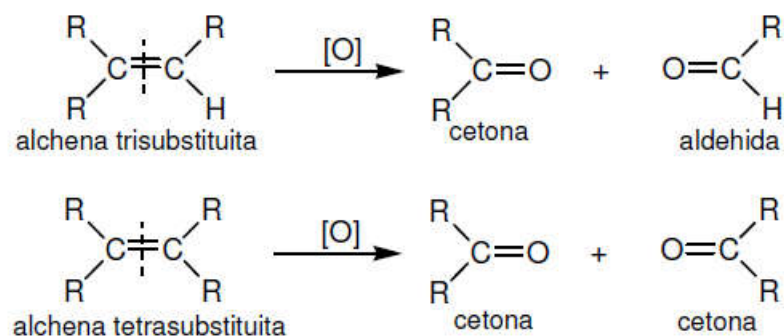
## Oxidarea alchenelor la compusi carbonilici:

sunt reactiile de oxidare mai energice a alchenelor în care **se scindeaza atât legatura  $\pi$  cât si legatura  $\sigma$** .

Au loc cu agenti oxidanti cum sunt anhidrida cromica ( $\text{CrO}_3$ ), bicromatul de potasiu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) în mediu acid, sau ozonul ( $\text{O}_3$ ).

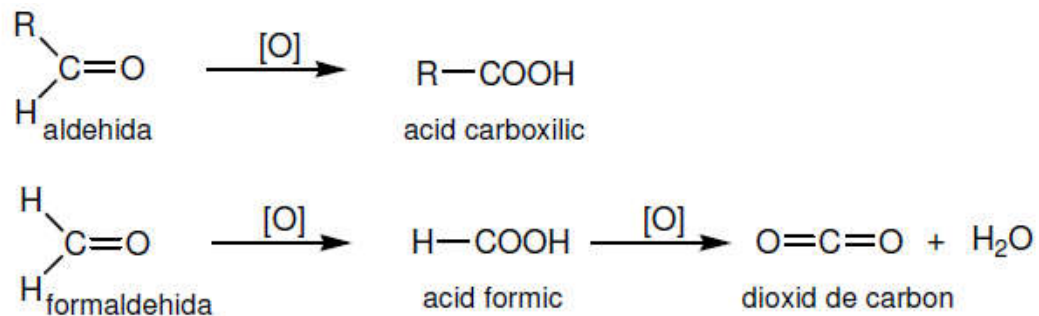
În aceste reactii oxidantul se aditioneaza initial la legatura  $\pi$ , formând un intermediar ciclic în care are apoi loc si scindarea legaturii  $\sigma$  cu formarea unor compusi în care la fiecare atom al legaturii duble initiale se formeaza o legatura  $\text{C}=\text{O}$  dintr-o aldehida sau cetona:





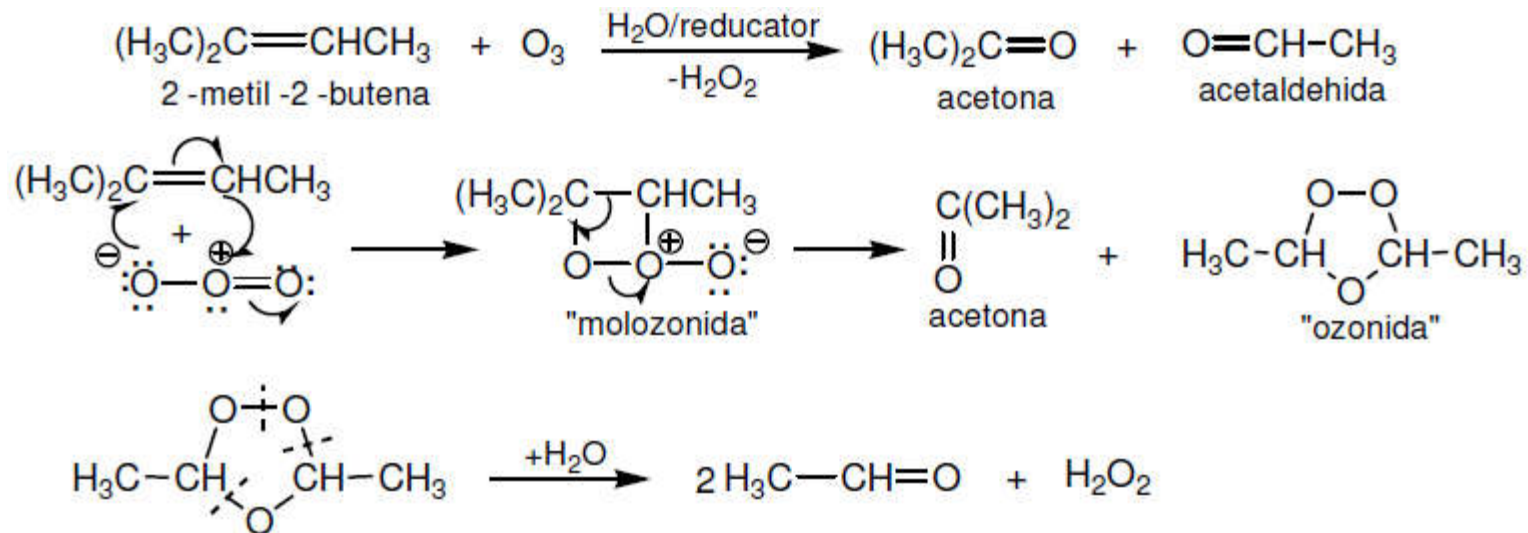
**Oxidarea cu  $\text{CrO}_3$**  are loc în solvenți organici (acetona, piridina) și este o reacție unitară în care se formează în prima etapă formaldehidă, aldehide sau cetone în funcție de structura alchenei.

**Oxidarea cu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**  are loc în soluție apoasă în mediu acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), la diverse concentrații și este folosită mai mult ca o reacție de identificare a legăturii duble și a poziției acesteia în moleculele de alchene, ținând cont de produsele care se obțin. În ambele tipuri de oxidări, dacă produsele sunt formaldehidă sau aldehide, acestea se pot oxida mai departe la acid formic și apoi la  $\text{CO}_2$  (în cazul formaldehidei) sau la acizii carboxilici (în cazul aldehidelor). Cetonele nu se oxidează mai departe:





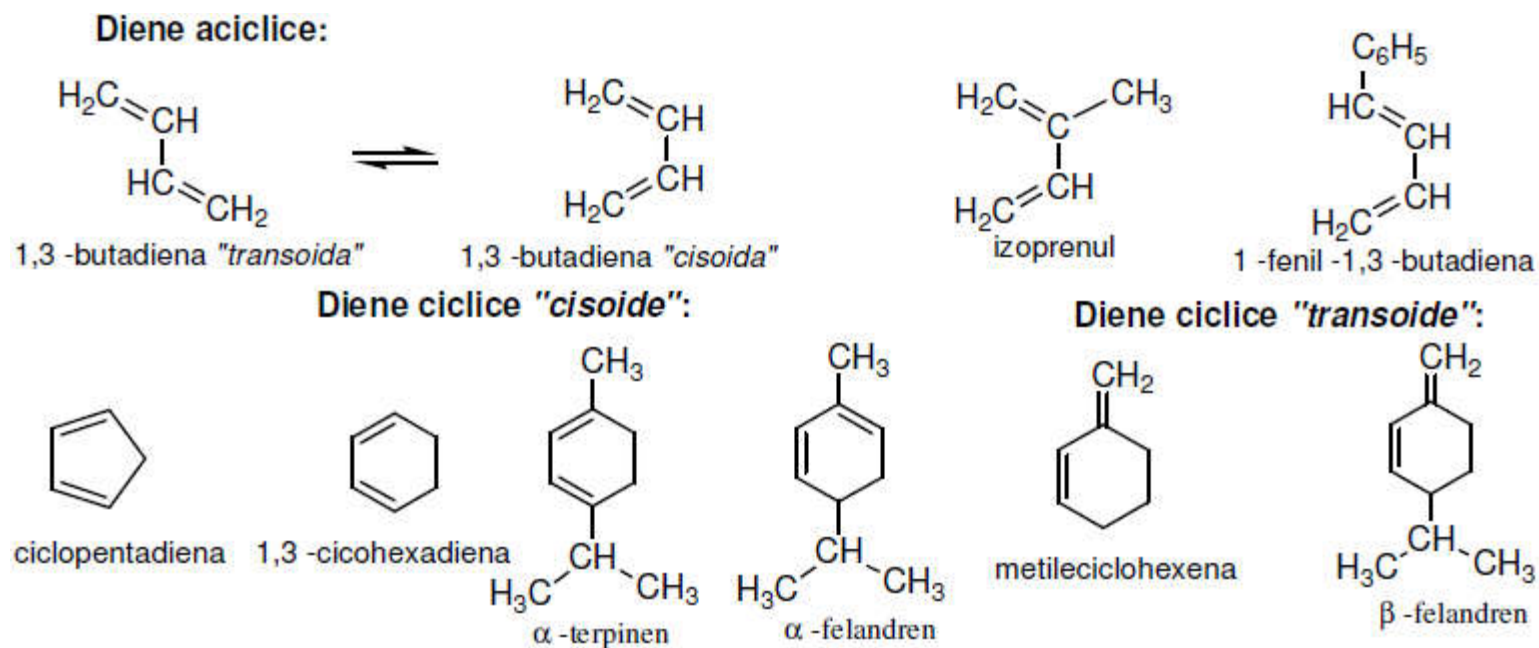
**Oxidarea cu ozon** are loc în solutii de solvenți organici inerti (hidrocarburi) și produsii sunt cei de oxidare primară (formaldehida, aldehide sau cetone) mai ales dacă etapa a doua a reacției (hidroliza “ozonidelor”) se face în prezența unui agent reductor (bisulfid de sodiu, H<sub>2</sub> și catalizator). În prima etapă are loc o cicloadiție 2+2 a ozonului la alchena cu formarea unui intermediar ciclic puțin stabil, “molozonida”, care se scindează și se recombina formând “ozonidele” compusi mai stabili care pot fi și izolați. În prezența apei și a agentului reductor ozonidele se scindează în compusi carbonilici, care sunt produsii finali ai reacției:



## Aditii concertate 2+4:

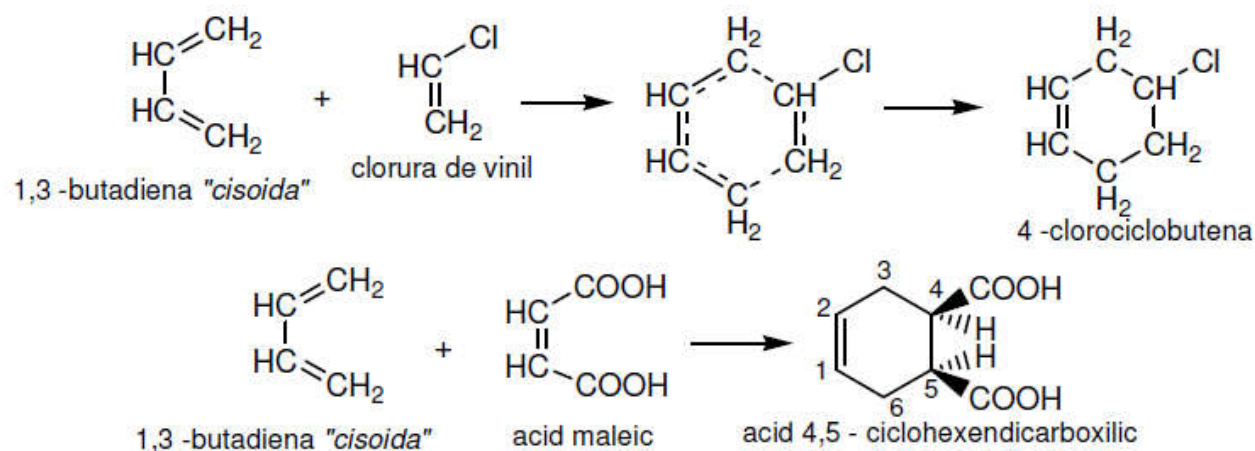
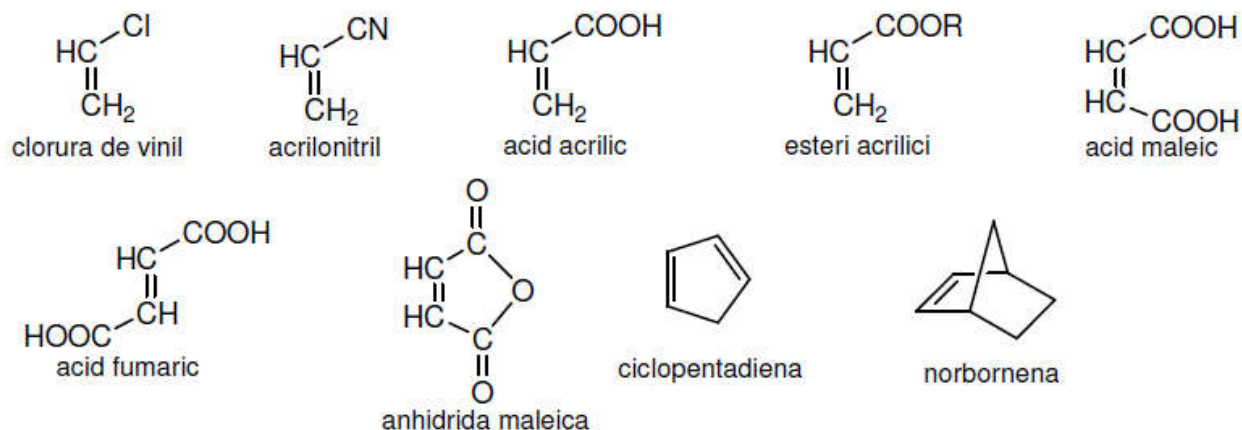
Sunt reactii de cicloaditie în care reactantii sunt compusi cu legaturi duble conjugate care pot adopta o conformatie "cisoida". Etapa initiala este o aditie concertata 2+4 cu o stare de tranzitie ciclica (de obicei nepolara) cu 6 atomi, în care se scindeaza si se formeaza câte 3 legaturi. Reactia este denumita "sinteza dien" sau reactia Diels-Alder si are loc prin încalzirea unui amestec format dintr-o alchena (denumita filodiena sau dienofil) si o diena conjugata. Produsul de reactie este o ciclohexena substituita.

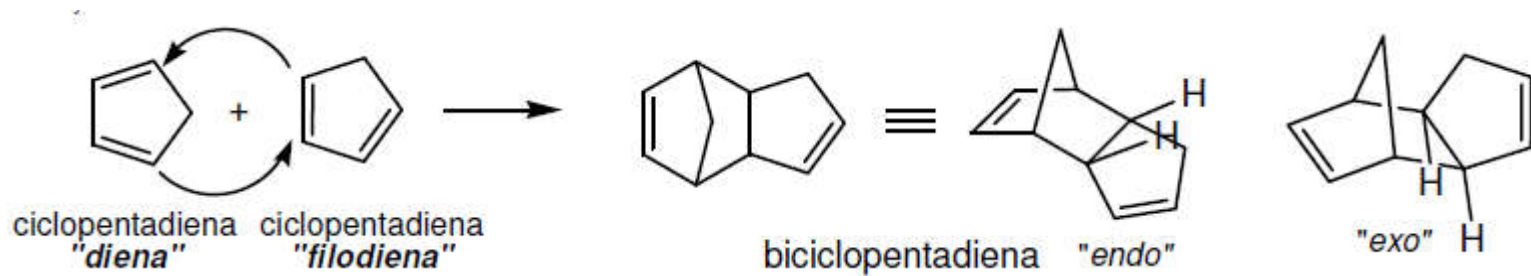
Dienele care pot sa dea reactia sunt diene aciclice sau ciclice care au legaturile duble într-o conformatie cisoida:



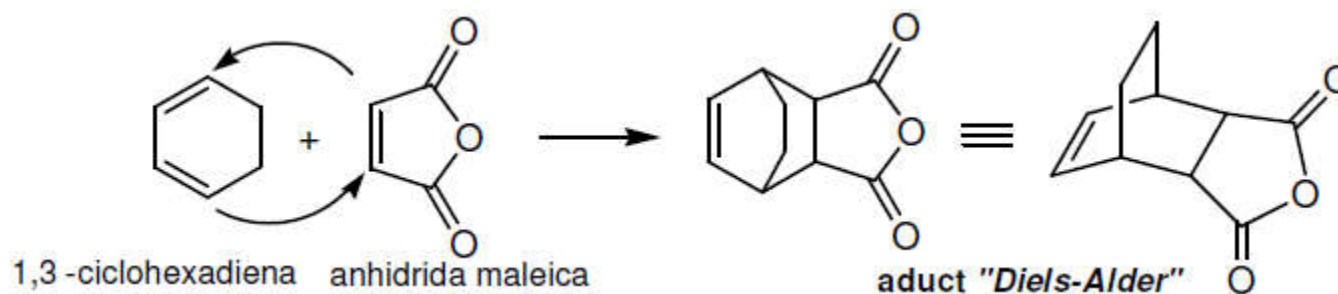
**Filodienele (dienofili) sunt alchene de obicei substituite cu grupe atragatoare de electroni (-Cl, -CN, -COOH, -COOR):**

**Filodiene (dienofili):**





Reactia de cicloaditie 2+4 (sinteza "dien") are loc si în sens invers, dar fara ca sa fie un echilibru. Produsul de reactie numit "*aduct*" se poate descompune la temperaturi mai ridicate în alchenele si dienele initiale (reactia "*retro-dien*" sau "*retro-Diels-Alder*"). Reactia are loc de obicei la distilarea aductilor Diels-Alder. Astfel din biciclopentadiena se obtine prin distilare la presiune obisnuita, ciclopentadiena. Din acest motiv, de multe ori, formarea *aductilor este utilizata pentru separarea unor diene* sau pastrarea lor sub aceasta forma. De obicei se folosesc în acest scop alchene disubstituite activate (acid maleic, anhidrida maleica) care formeaza foarte usor *aducti cu dienele*:

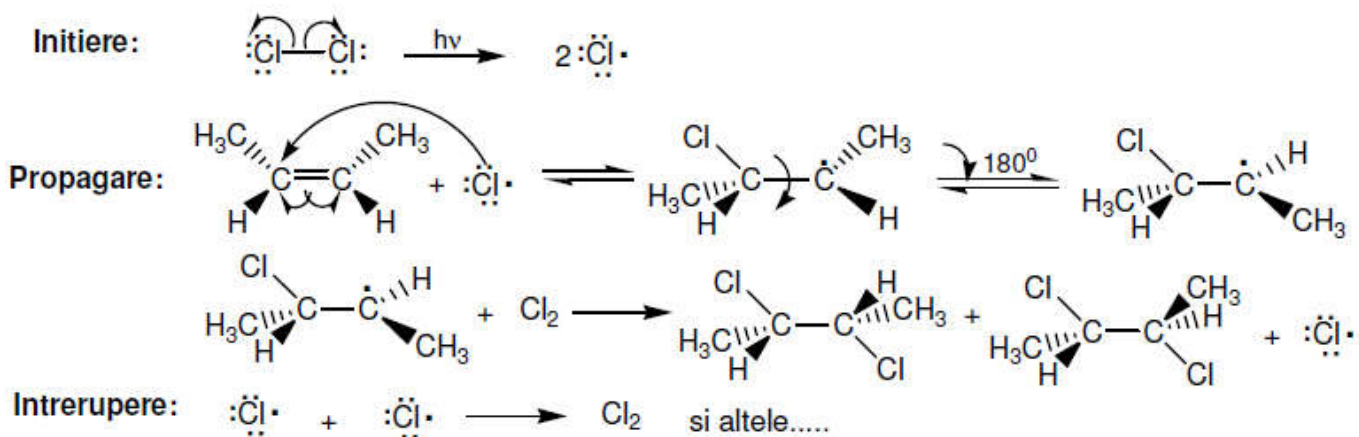
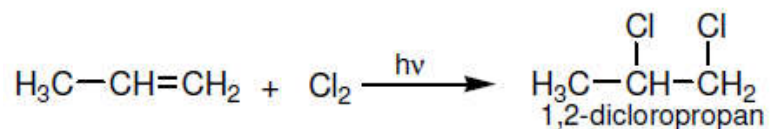
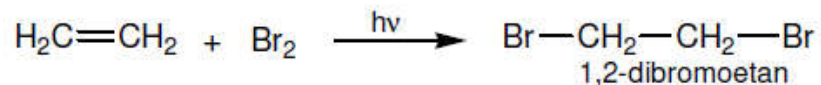


## Reactii radicalice la alchene.

### Aditii radicalice la alchene (AR).

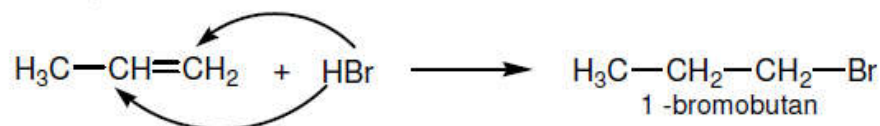
#### Aditia halogenilor:

Este o reactie care are loc cu clor sau brom în faza gazoasa sau în solventi polari la lumina sau în prezenta unor initiatori radicalici.

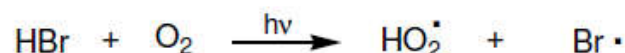
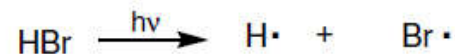


## Aditia hidracizilor (HBr, HCl):

În conditii radicalice (la lumina, solventi nepolari sau initiatori radicalici) hidracizii (în special HBr) se aditioneaza si radicalic la alchene. În cazul alchenelor mono-, di-substituite nesimetric sau al alchenelor trisubstituite, reactia este regioselectiva si are loc invers fata de aditia electrophila a acizilor: “atomul de hidrogen se leaga de atomul cel mai sarac în hidrogen” (“anti-Markovnikov”):



Initiere:

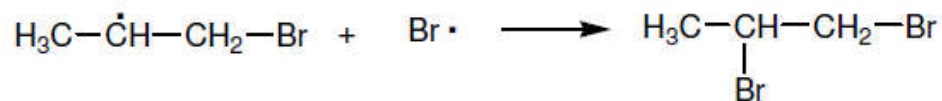
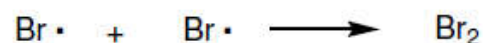


Radicalul cel  
mai stabil

Propagare:

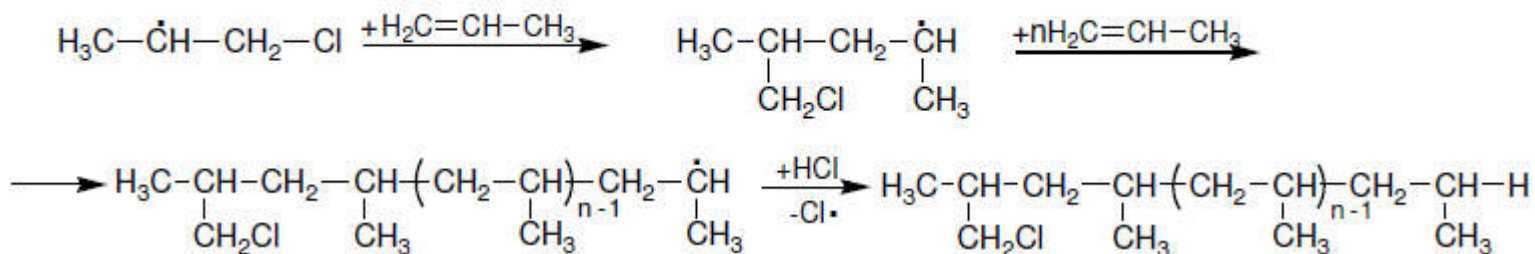


Intrerupere:

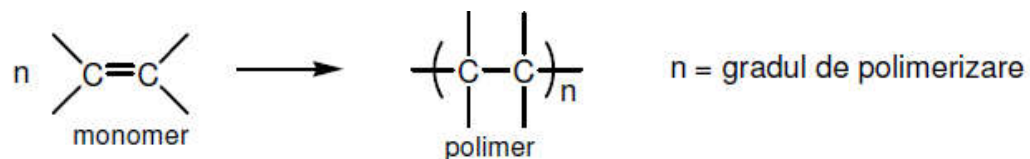


În cazul aditiei HCl, legatura H – Cl fiind mai polara si având o energie mai mare, cea de-a doua etapa de propagare are loc mai greu, astfel încât radicalul liber format intermediar reactioneaza mai usor cu o alta molecula de alchena, formând radicali dimeri, trimeri..., oligomeri care în final se stabilizeaza prin extragerea unui atom de hidrogen din molecula de HCl. Reactia este de fapt o aditie radicalica combinata cu o polimerizare (*telomerizare*) si duce la *produsi de aditie polimeri (telomeri)*:

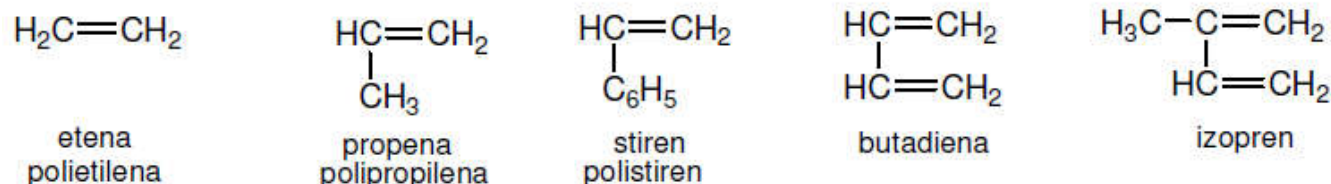
**Aditia HCl: aditie si polimerizare (telomerizare):**



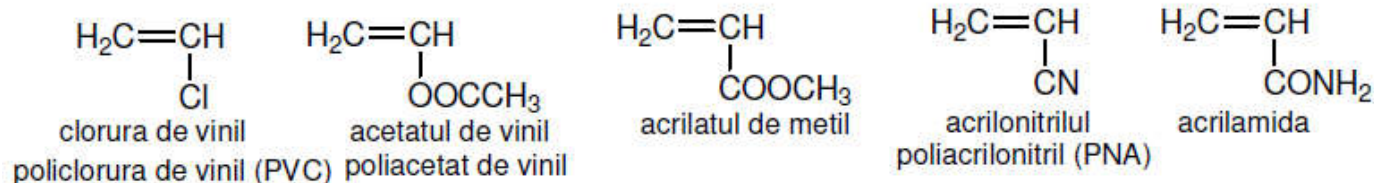
**Polimerizarea radicalica: Este cea mai utilizata metoda de polimerizare a alchenelor pentru obtinerea polimerilor:**



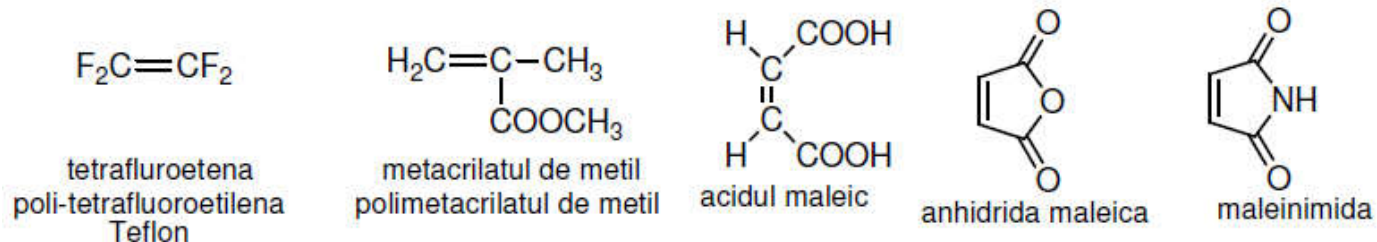
**Hidrocarburi:**



**Derivati cu grupe heterofunctionale (monomeri "vinilici" sau "acrilici"):**



**Alti monomeri:**





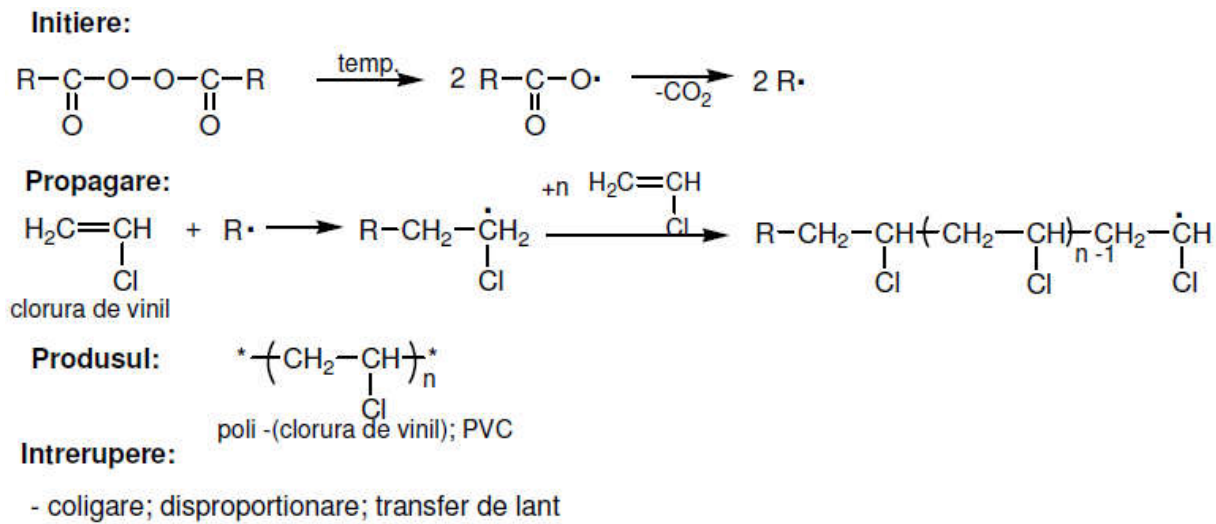
**Polimerizarea radicalica are loc în prezenta unor initiatori, în faza gazoasa sau lichida monomerul lichid, solutie sau emulsie, la temperatura si uneori la presiune (etena, tetrafluoroetena, etc.). Reactia este înlantuita cu etapele de initiere, propagare si întrerupere.**

**Initierea se face de obicei cu initiatori: hidroperoxizi (R-OOH, H-OOH), peroxizi de alchil (di-tert-butilperoxidul), peroxizi de acil (peroxidul de benzoil, peroxidul de lauroil) sau azoderivati (diazobutironitrilul).**

**Initiatorii produc radicali liberi (R.) care prin reactia cu monomerii formeaza radicali liberi monomeri, care se aditioneaza apoi la alte molecule de monomeri formând radicali polimeri.**

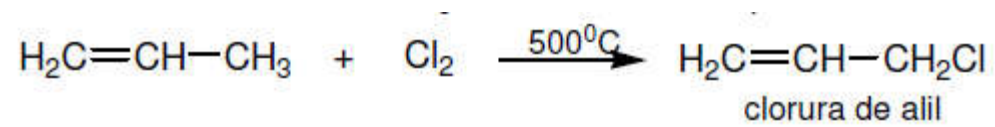
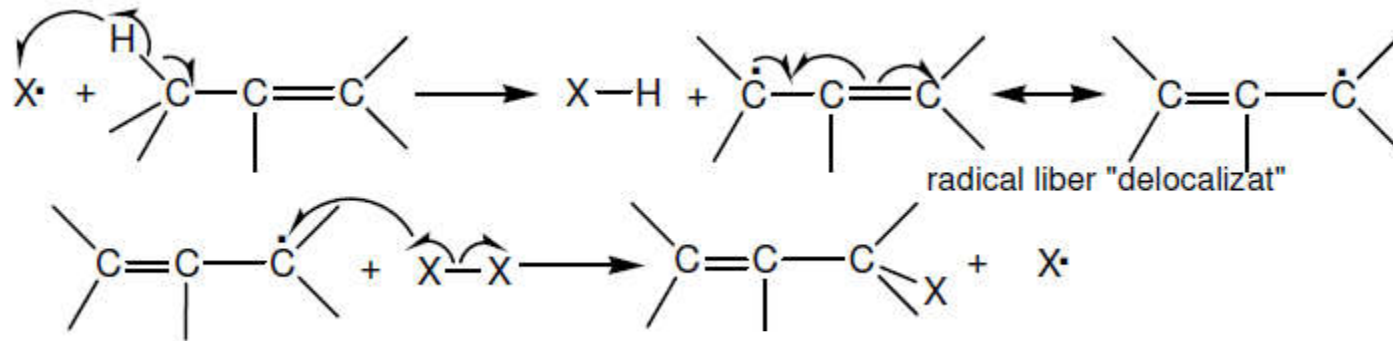
**Întreruperea lantului de polimerizare are loc prin combinarea radicalilor între ei sau prin reactia cu un compus care formeaza fie un radical liber mai stabil (inhibitor) fie un alt radical care poate sa initieze o noua reactie de polimerizare (transfer de lant).**

**Prin utilizarea inhibitorilor sau agentilor de transfer de lant se poate controla, într-o oarecare masura, gradul de polimerizare si marimea macromoleculelor polimerilor:**

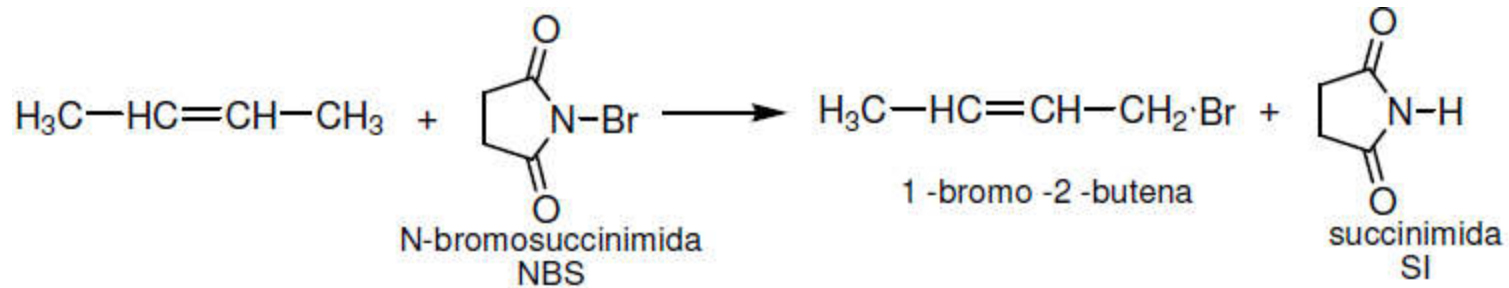
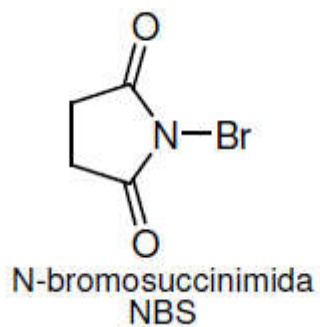
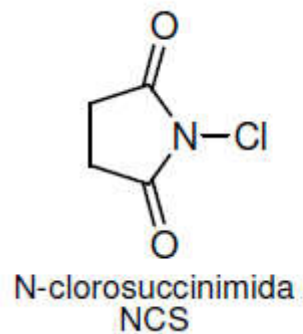


**Proprietatile polimerilor depind de gradul de polimerizare, de conditiile de polimerizare, de modul de prelucrare. Se pot obtine si copolimeri prin folosirea a doi sau a mai multi monomeri, compozitia polimerului depinzând de vitezele de polimerizare a fiecarui monomer în conditiile folosite pentru obtinerea lor. Pentru pastrarea monomerilor care se pot polimeriza usor (mai ales în prezenta luminii, a aerului sau la cald) se folosesc antioxidanti si stabilizatori; acestia se folosesc si pentru protejarea polimerilor, care de multe ori au si legaturi duble în macromolecule sau la capatul lantului polimeric.**

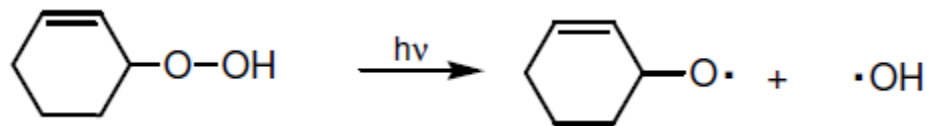
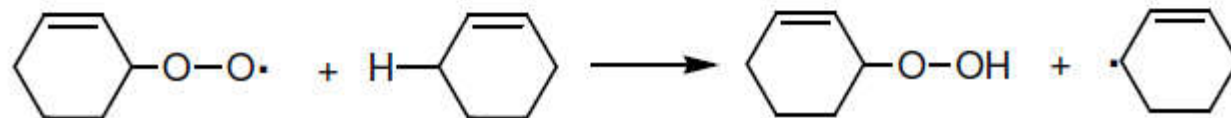
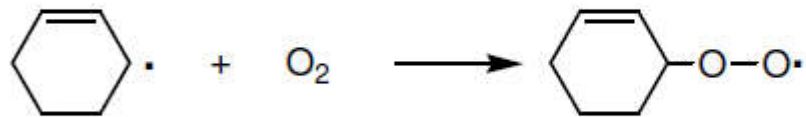
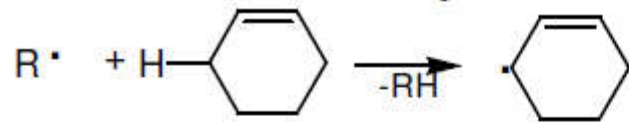
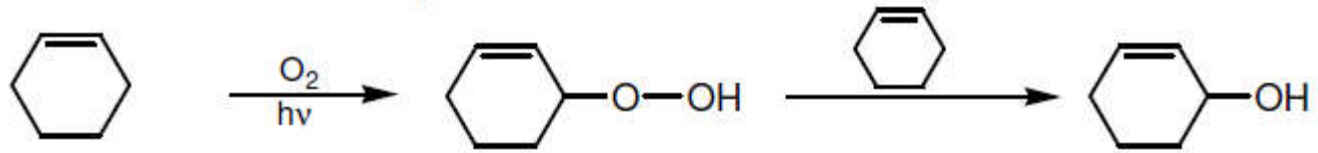
## Substituii în poziție "alilică" la alchene (SR).



Pt. alchene cu catena mai mare.



## Autooxidarea în pozitie alilica:



**Necesitatea antioxidantilor**