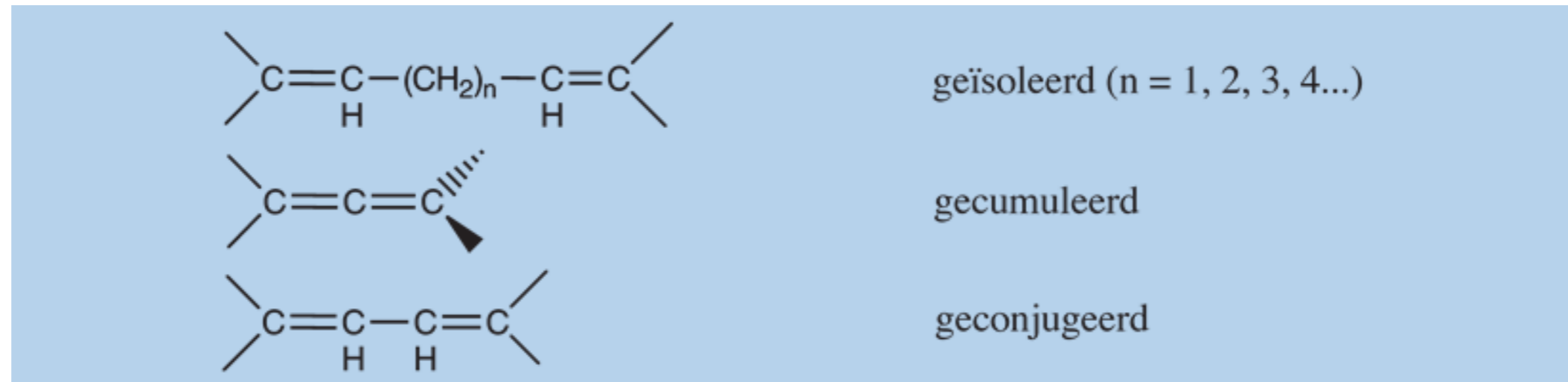


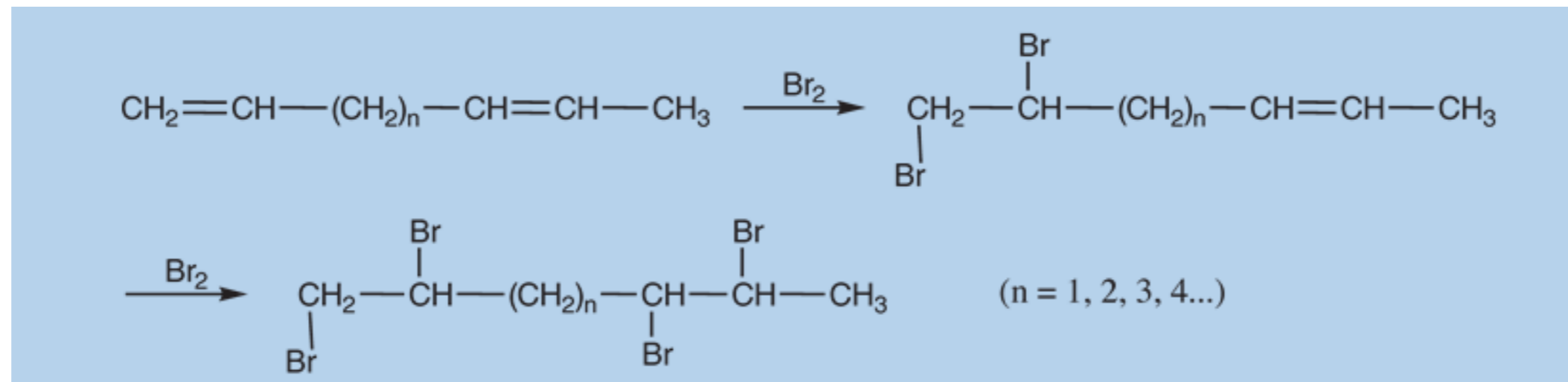
DIËNEN

DIËNEN

- Alkenen met meer dan één C=C-binding (polyenen)



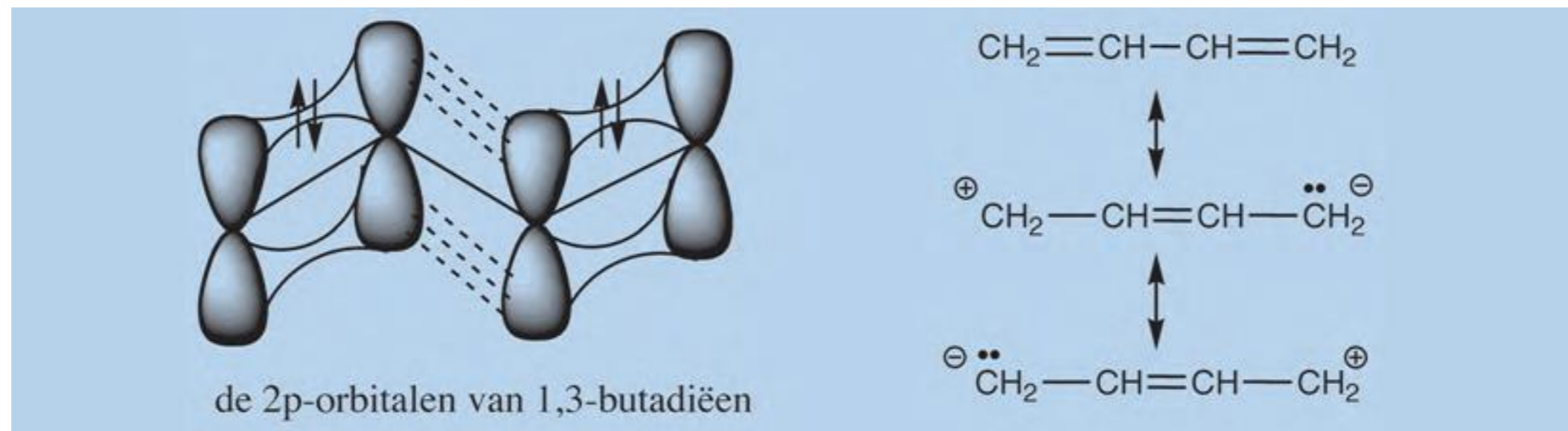
- Geïsoleerde dubbele bindingen: onafhankelijke reactie π -bindingen ~ alkenen



Belangrijk: verbindingen met dubbele bindingen gescheiden door één enkele binding: **geconjugerd** dieen of polyeen: dubbele bindingen beïnvloeden elkaar → fysische eigenschappen en chemisch gedrag → enkelvoudige binding in butadieen is korter dan bij gewone C-C-binding

Naam	Formule	Bindingslengte (nm)		
		C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄
<i>n</i> -butaan	C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0,151		0,151
2-buteen	C ₁ -C ₂ =C ₃ -C ₄	0,154	0,139	0,154
1-buteen	C ₁ =C ₂ -C ₃ -C ₄	0,134	0,153	0,151
1,3-butadieen	C ₁ =C ₂ -C ₃ =C ₄	0,133	0,148	0,133

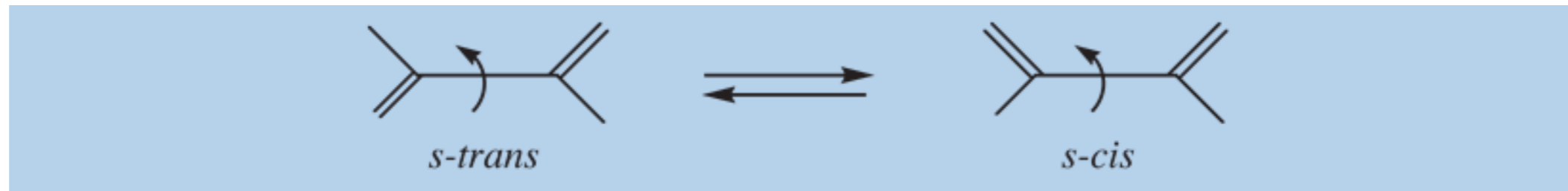
- Interactie tussen twee π -orbitalen aan weerszijden van enkelvoudige binding \rightarrow C_2 - C_3 -binding gering dubbele-bindingskarakter



Extra stabilisatie butadieen en andere geconjugeerde diënen door mesomere interactie:
 hydrogeneringswarmte 14-17 kJ/mol lager dan verwacht

<i>Naam</i>	<i>Structuurformule</i>	<i>H(kJ/mol)</i>	
propeen	$\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$	126	
1-penteen	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	127	
1,4-pentadieen	$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	253	
1,3-pentadieen	$\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH—CH}_3$	226	
1,3-butadieen	$\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2$	238	(berekend 2 × 126 = 252)

- Extra overlap 2p-orbitalen van twee π -bindingen
→ iets gehinderde rotatie rond enkelvoudige binding
(butadieen: energiebarrière ~ 20 kJ/mol: bij kamertemp.
nog steeds rotatie)
- Twee conformaties butadieen: letter s (single = enkel)
voor *cis-trans*-isomerie rond enkelvoudige binding



POLYMEREN

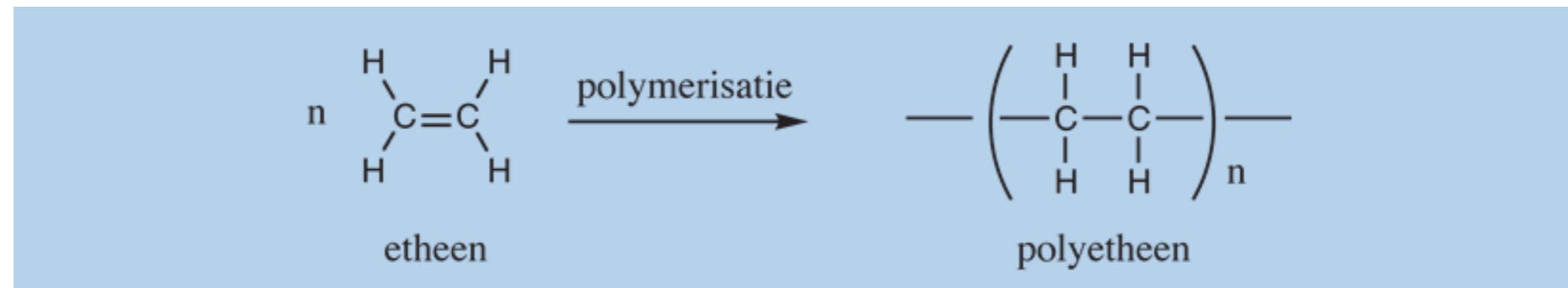


POLYMEREN

- Belangrijkste reactie alkenen voor industrie = polymerisatiereactie
 - Groot aantal kleine eenheden (monomeren) aan elkaar gekoppeld tot ketens van zeer grote lengte
 - Polymeren = macromoleculen met zeer veel repeterende monomeereenheden
 - Natuurlijke polymeren: rubber, cellulose, zetmeel, chitine, eiwitten, nucleïnezuren

Polyetheen: polymeer van etheen

Letter n \rightarrow aantal monomeereenheden: 2 (dimeer), 3 (trimeer), ..., veel (polymeer: poly = veel, meros = deeltje) (polyetheen: n = 1000 - > 50.000)

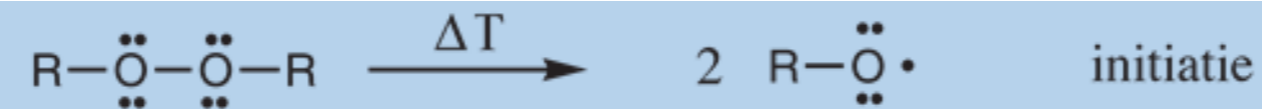


Twee belangrijke processen:

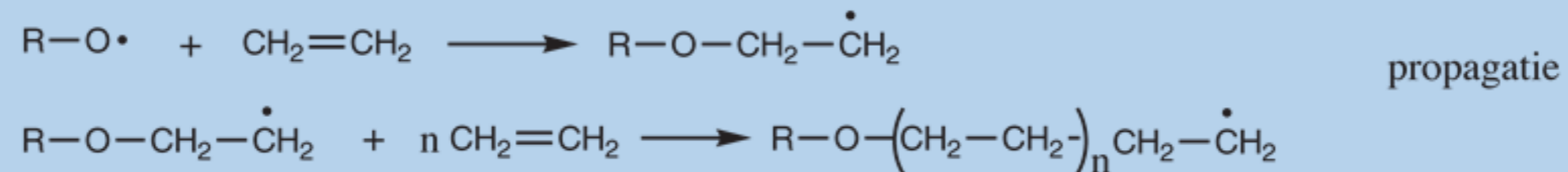
- Additiepolymerisatie: monomeren met elkaar verbonden via additiereactie (zonder afscheiding atomen of groepen uit monomeer)
- Condensatiepolymerisatie: bij elke polymerisatiestap reageren twee functionele groepen met elkaar onder afsplitsen van een klein molecuul (water)

Additiepolymerisatie (gesubstitueerd) etheen:

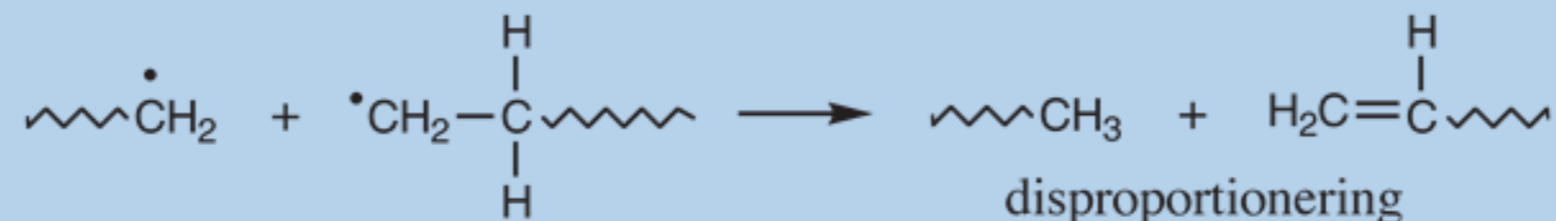
- Op gang gebracht door additie reactief deeltje aan monomeer
- ~ gebruikte initiator: kationische, anionische of radicaalpolymerisatie
- Radicaalpolymerisatie: radicaal als initiator (uit organische peroxiden)



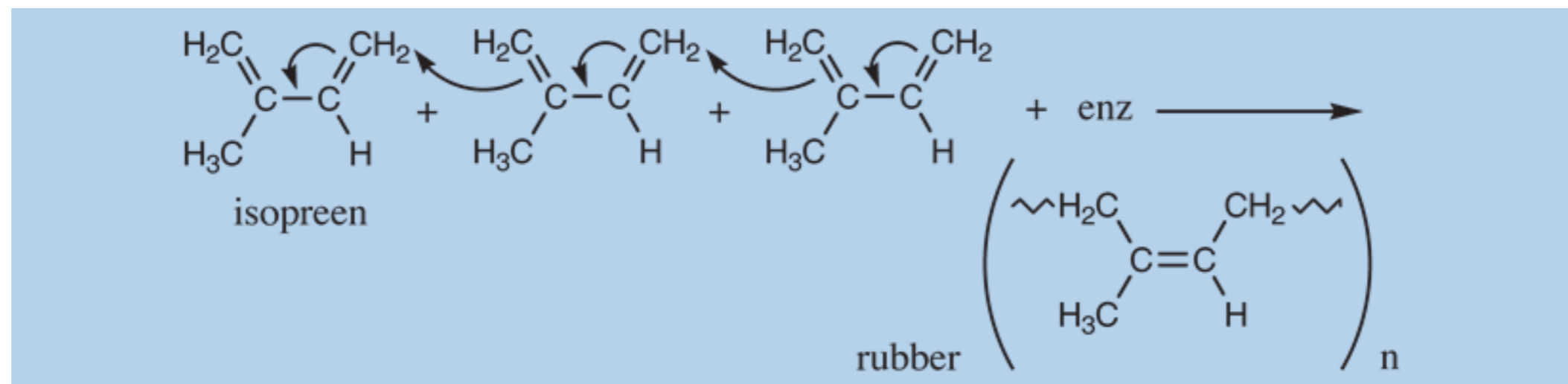
- Alkoxyradicalen starten met etheen een kettingreactie: zeer snelle ketengroei



- In principe doorgroeien tot alle monomeermoleculen zijn gebruikt, maar in praktijk ketens 10^4 - 10^5 monomeerheden: ketenlengte beperkt door terminatiestappen (recombinatiereactie, disproportioneringsreactie)

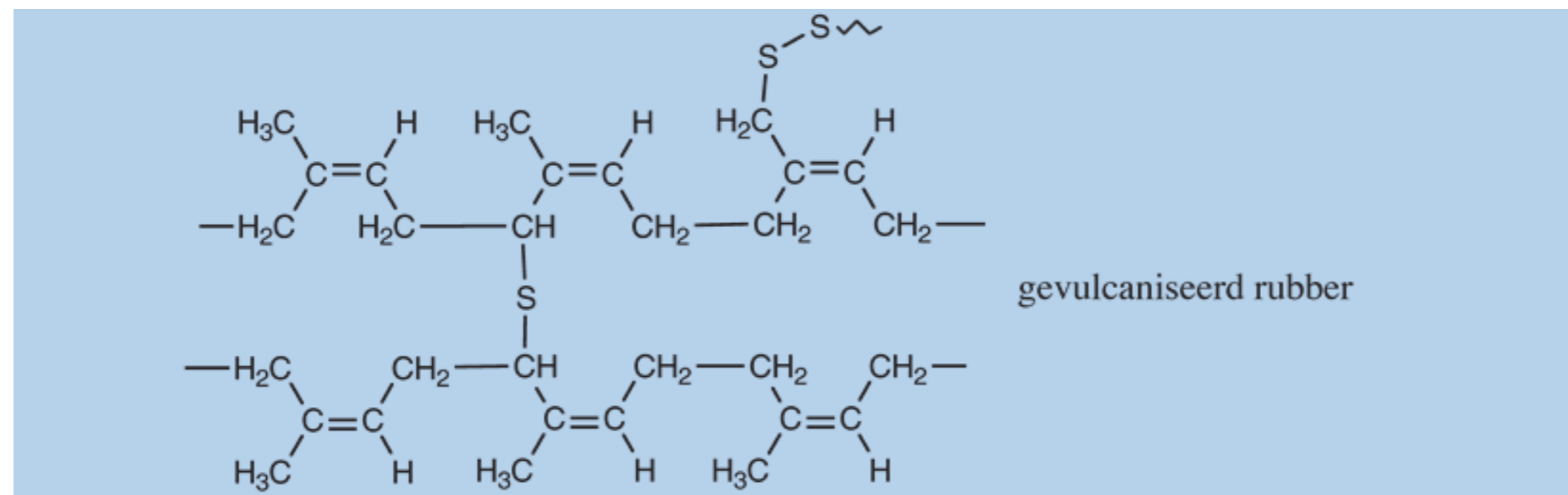


Polymerisatie geconjugeerde diënen: combinatie van monomeren via 1,2- of 1,4-additie en dubbele bindingen in polymeer *cis*- of *trans*-configuratie → ongecontroleerde polymerisatie: willekeurige volgorde van mogelijkheden met onregelmatige structuren
→ Bepaalde katalysatoren: alleen 1,4-additie en *cis*-dubbele bindingen



Natuurlijk rubber (polyterpeen) uit rubberboom (*Hevea brasiliensis*):

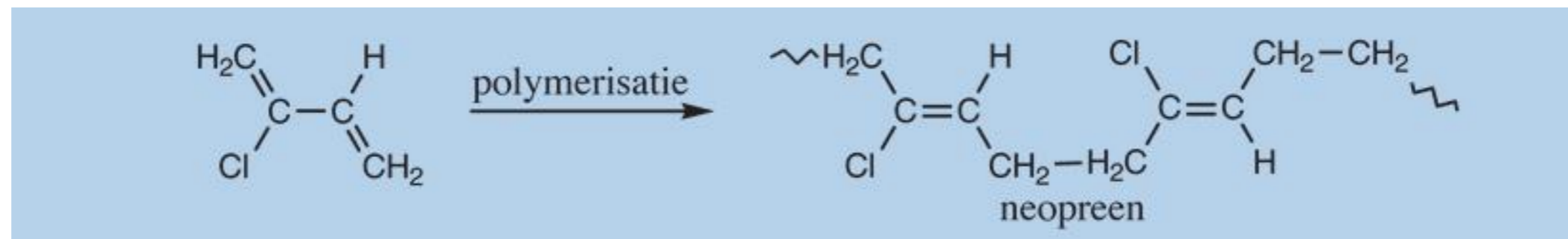
- Bast wordt beschadigd → boom produceert latex (suspensie rubber in water)
- Rubber uit latex geïsoleerd als kleverige massa met beperkte elastische eigenschappen
- Verwerkbaar materiaal met goede elastische eigⁿ via vulcanisatie (Goodyear, 1839): rubber verwarmd met % zwavel → allylplaatsen ≠ ketens verbonden via brug van S-atomen (verknoping of cross-linking)
- Taaiheid en slijtvastheid rubber verbeteren: toevoegen koolstofpoeder



Interesse synthetische rubber: voldoen aan groeiende vraag en verminderen afhankelijkheid natuurlijk rubber

→ midden jaren '30: eerste synthetisch rubber neopreen

- Dubbele bindingen “*trans*” (→ opgelet: hier *Z*!)
- Zeer elastisch (niet zo elastisch als rubber)
- Beter bestand tegen chemicaliën, oxidatie door lucht en verbranding
- Minder warmtegeleiding: niet geschikt voor autobanden



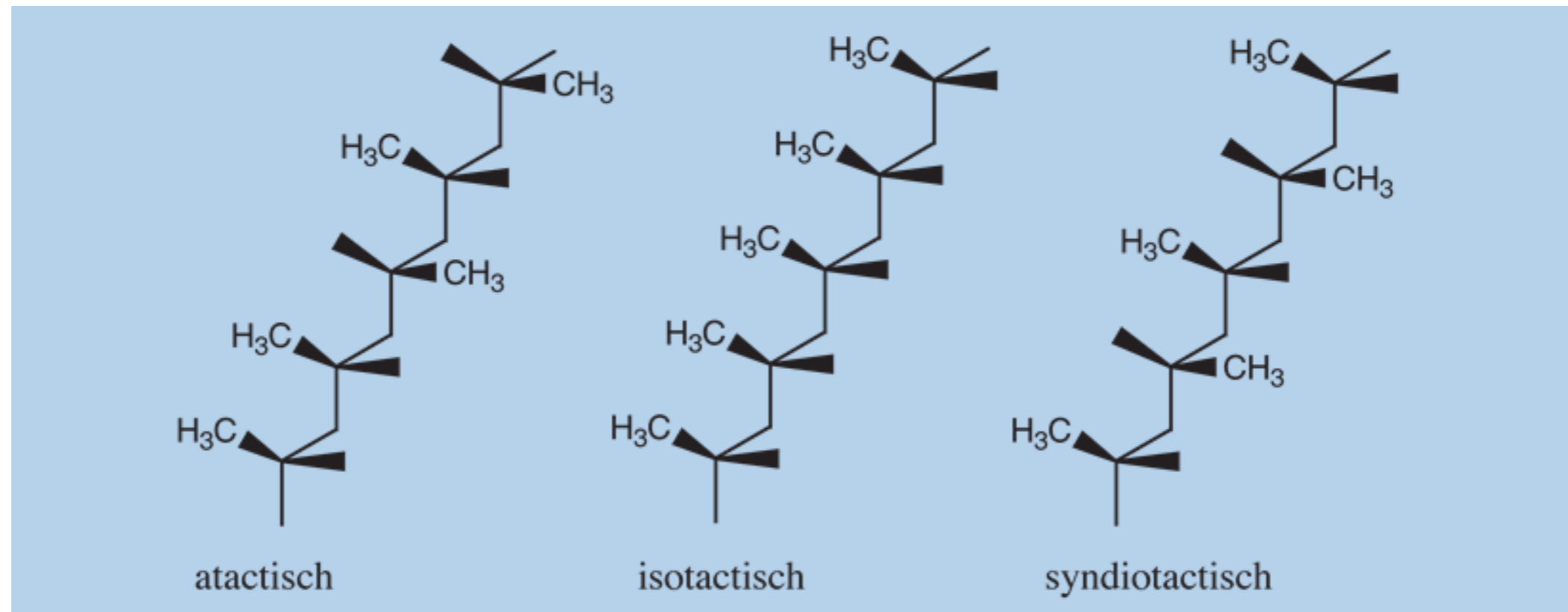
Polymeerchemie heeft zich stormachtig ontwikkeld:

- Grondstoffen uit aardolie: relatief goedkoop en goed verkrijgbaar door ontwikkeling efficiënte kraakprocessen
- Voorwerpen uit kunststof zijn goedkoper: door goedkope en goed verwerkbare grondstof (i.t.t. andere grondstof)
- Toegenomen kennis chemie: in staat polymeren te ontwikkelen die voldoen aan gestelde eisen (latexverven op waterbasis voor coatings, plasticfilms en schuimen voor verpakking, ...)

<i>Monomeer</i>	<i>Monomeer naam</i>	<i>Polymeer naam</i>	<i>Toepassing</i>
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	etheen	polyetheen	onbreekbaar verpakkings- materiaal plastic tassen speelgoed
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	propeen	polypropeen	vezel voor kleding vloerbedekking kratten
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{Cl}$	vinylchloride	polyvinylchloride (PVC)	elektrisch isolatie- materiaal aan- en afvoer pijpen vloerbedekking speelgoed magneetbanden film
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CN}$	acrylonitril	polyacrylonitril	dekens tapijten kleding
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	styreen	polystyreen	isolatiemateriaal (piepschuim)
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	methylacrylaat	polymethylacrylaat	bestanddeel van latexverven
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{CH}_3$	methyl- methacrylaat	polymethyl- methacrylaat	plexiglas vervangingsmiddel voor glas
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	vinylacetaat	polyvinylacetaat	water-oplosbare lijmen bestanddeel van latexverven

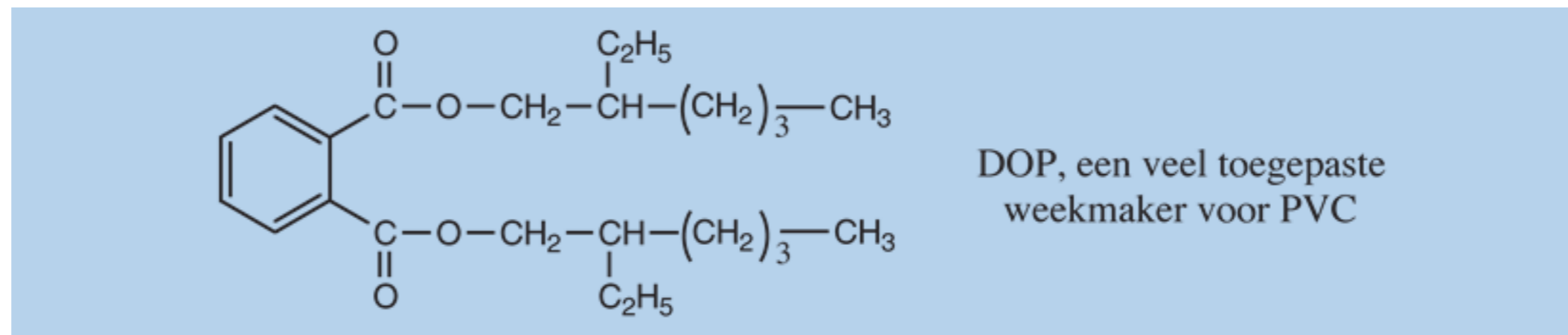
STRUCTUUR EN EIGENSCHAPPEN VAN POLYMEREN

- Polymerisatie propheen zonder speciale katalysator:
methylgroepen op onregelmatige wijze georiënteerd
- Polymerisatie propheen met speciale katalysatoren:
methylgroepen regelmatig langs ketens georiënteerd
- \neq configuraties $\rightarrow \neq$ fysische eigenschappen



Polyvinylchloride:

- Atactisch polymeer met relatief broze, glasachtige structuur
- Eigenschappen verbeteren door toevoeging **weekmakers**:
maken polymeer zachter en elastischer waardoor beter verwerkbaar; relatief laagmoleculaire stoffen, vb. esters van ftaalzuur



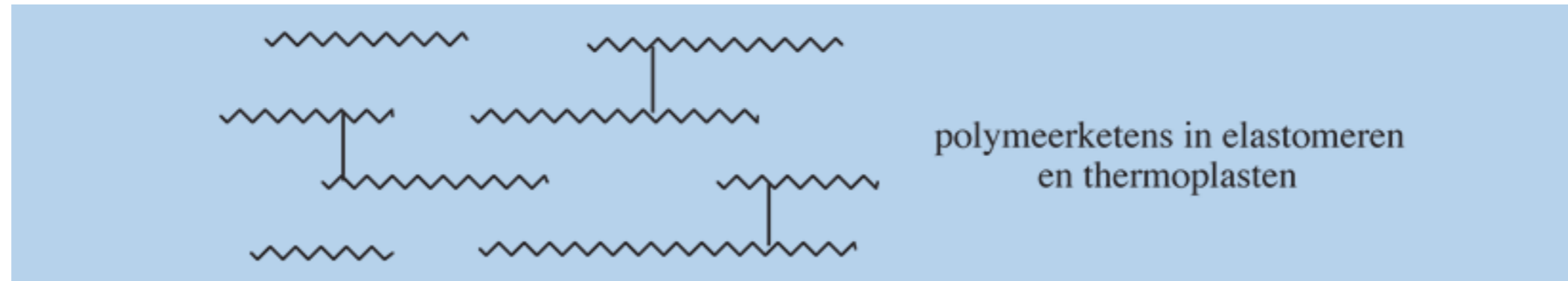
3 typen polymeren op basis van fysische eigenschappen

1) Elastomeren met rubberachtige, elastische eigⁿ

2) Thermoplasten: worden zacht bij verwarmen →
gemakkelijk in geschikte vorm gegoten

3) Thermoharders: verharden irreversibel bij
verwarmen

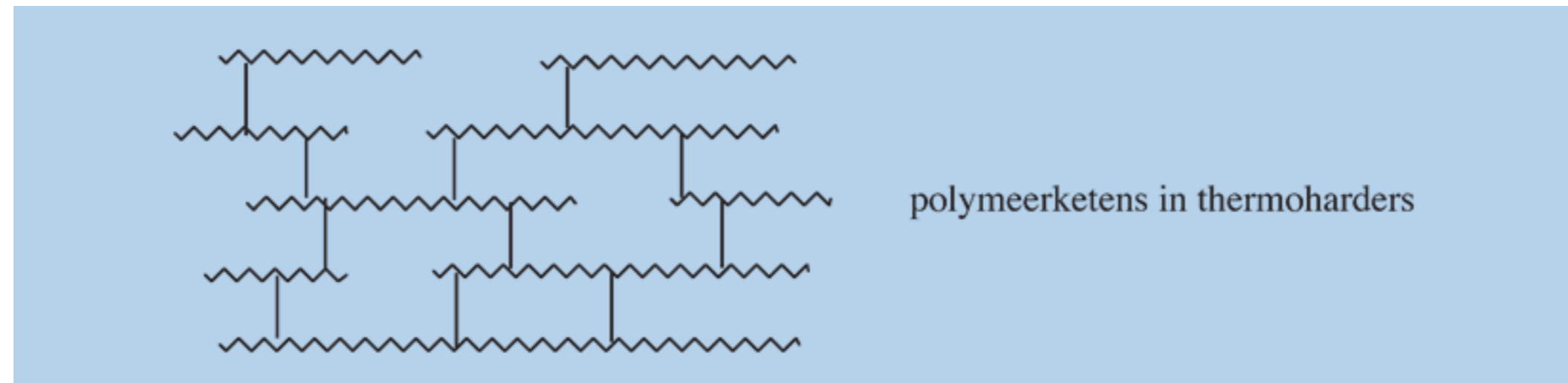
- Elastomeren en thermoplasten: weinig of geen verknoppingen tussen polymeerketens



- Aantal verknoppingen bepaalt belangrijk gedeelte fysische eigenschappen: gemiddelde ketenlengte, bewegingsmogelijkheden van de ketens
 - materiaal met veel verknoppingen: vaak hard en niet oplosbaar in meeste oplosmiddelen

- Amorfe polymeer omzetten in elastomeer door beperkte verknoping → nieuw synthetisch rubber via copolymeer (= polymeer uit meer dan één soort monomeer) van etheen en propheen waaraan beetje diene toegevoegd
 - diene: brengt actieve allylplaatsen in keten zodat verknoping kan optreden
 - voordeel: minder dubbele bindingen dan natuurlijk rubber waardoor beter bestand tegen oxidatie en veroudering

Thermoharders vormen tijdens hardingproces bij temperatuursverhoging irreversibel verknoppingen

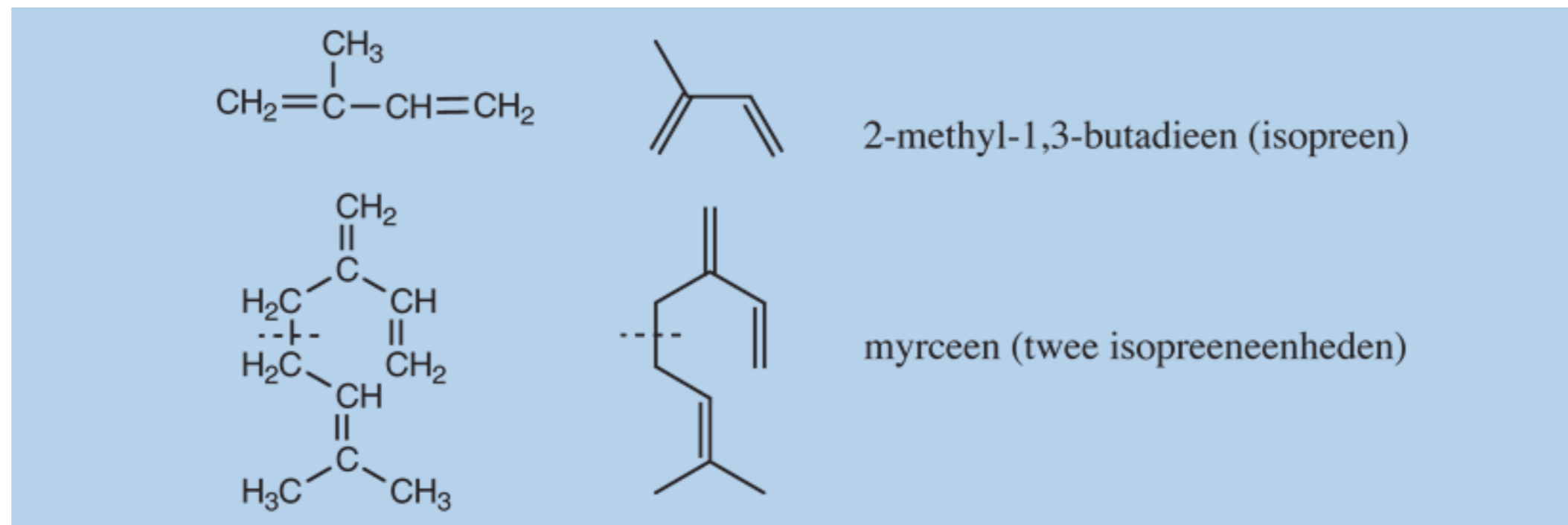


TERPENEN EN STEROÏDEN

INLEIDING

- Vluchtige **terpenen**: geur rozen, dennennaalden, eucalyptus, ceder, pepermunt, geraniums, ...
- Ook belangrijk in regulatie metabolismen bij plant/dier
- “terpeen”: oorspronkelijk voor mengsel van vluchtige oliën (etherische oliën) verkregen uit hout (terpentijn) of allerlei kruiden/bloemen; onverzadigd karakter
→ naamgeving: samentrekking **terpentijn** en **alkeen**

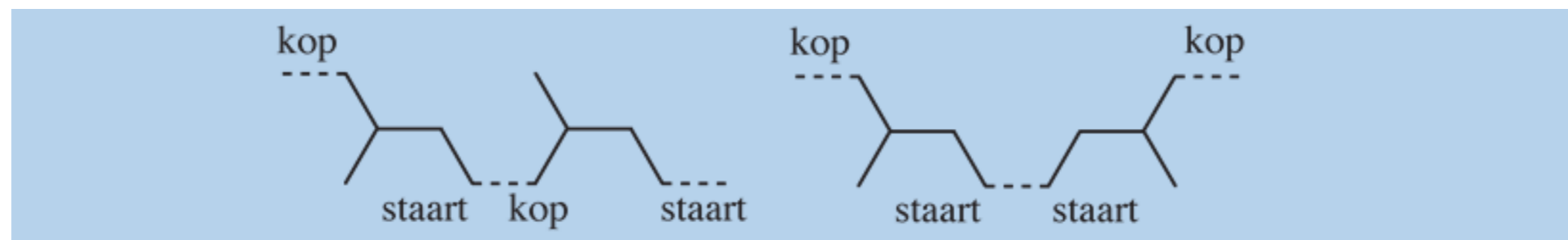
- Koolstofskelet van veel terpenen: opgedeeld in aantal vertakte eenheden van vijf koolstofatomen = isopreeneenheid



Meest overzichtelijke indeling terpenen op basis van aantal isopreeneenheden:

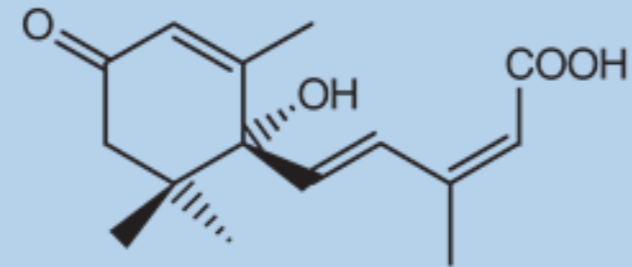
Monoterpenen	C-10-verbindingen	2 isopreeneenheden
Sesquiterpenen	C-15-verbindingen	3 isopreeneenheden
Diterpenen	C-20-verbindingen	4 isopreeneenheden
Triterpenen	C-30-verbindingen	6 isopreeneenheden
Carotenen	C-40-verbindingen	8 isopreeneenheden
Rubber	$n \times C-5$ -verbindingen	n isopreeneenheden

Meeste mono-, sesqui- en diterpenen: isopreeneenheden op regelmatige wijze gekoppeld via kop-staart-binding (vb. myrceen)

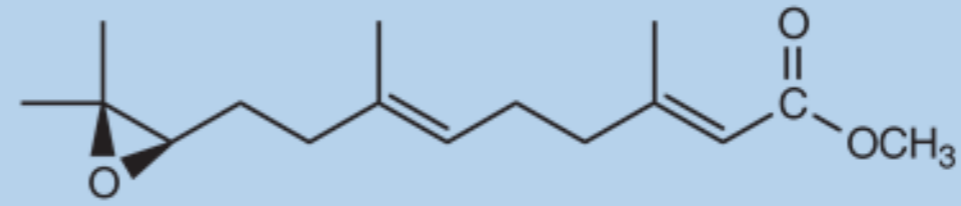


- Triterpenen en carotenen: opgebouwd uit twee helften die in midden staart-staart gekoppeld zijn (squaleen, β -caroteen)
- Veel terpenen voldoen niet strikt aan isopreenregel: omleggingen tijdens biosynthese of gedeeltelijke afbraak van molecuul

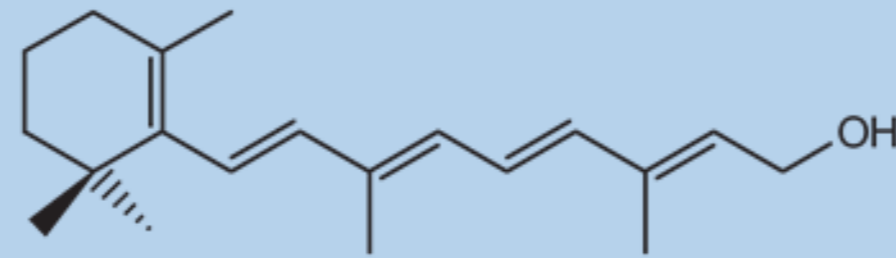
- Aantal terpenen en steröiden: belangrijke rol als vitamine of hormoon in primair metabolisme
- Vele monoterpenen en aantal sesquiterpenen als geurstof in planten en vruchten
- Belangrijke sesquiterpenen:
 - Abscissinezuur: plantenhormoon
 - Juvenielhormoon: insectenhormoon
- Belangrijke diterpenen: gibberellinezuren (plantenhormonen) en retinol (vitamine A, chemie van het zien, **vide supra**)



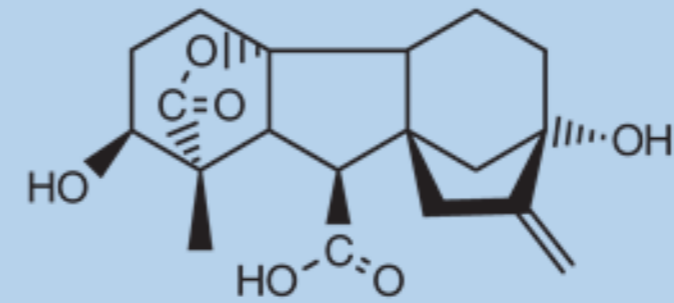
abscissinezuur



juvenielhormoon III

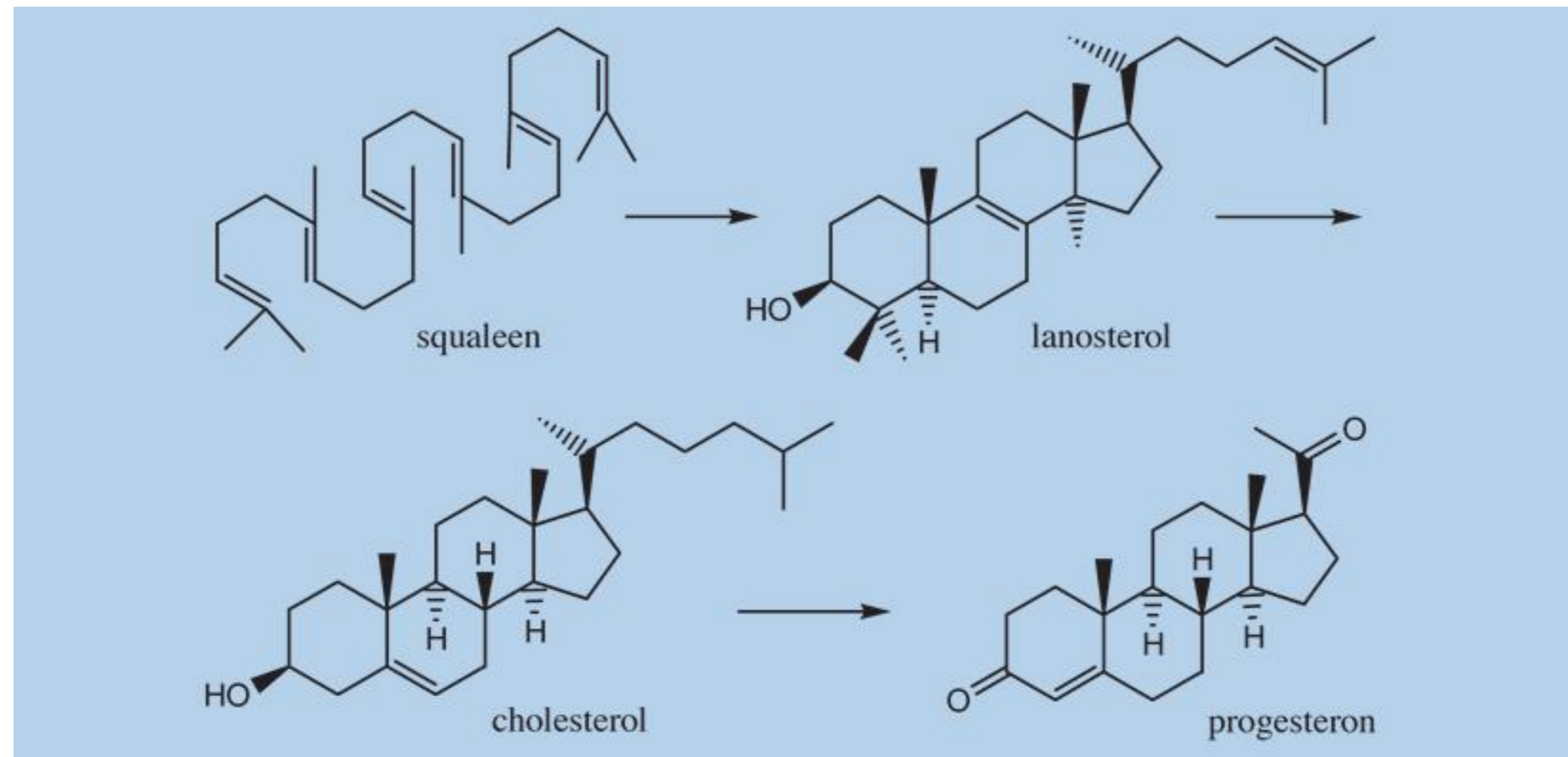


vitamine A



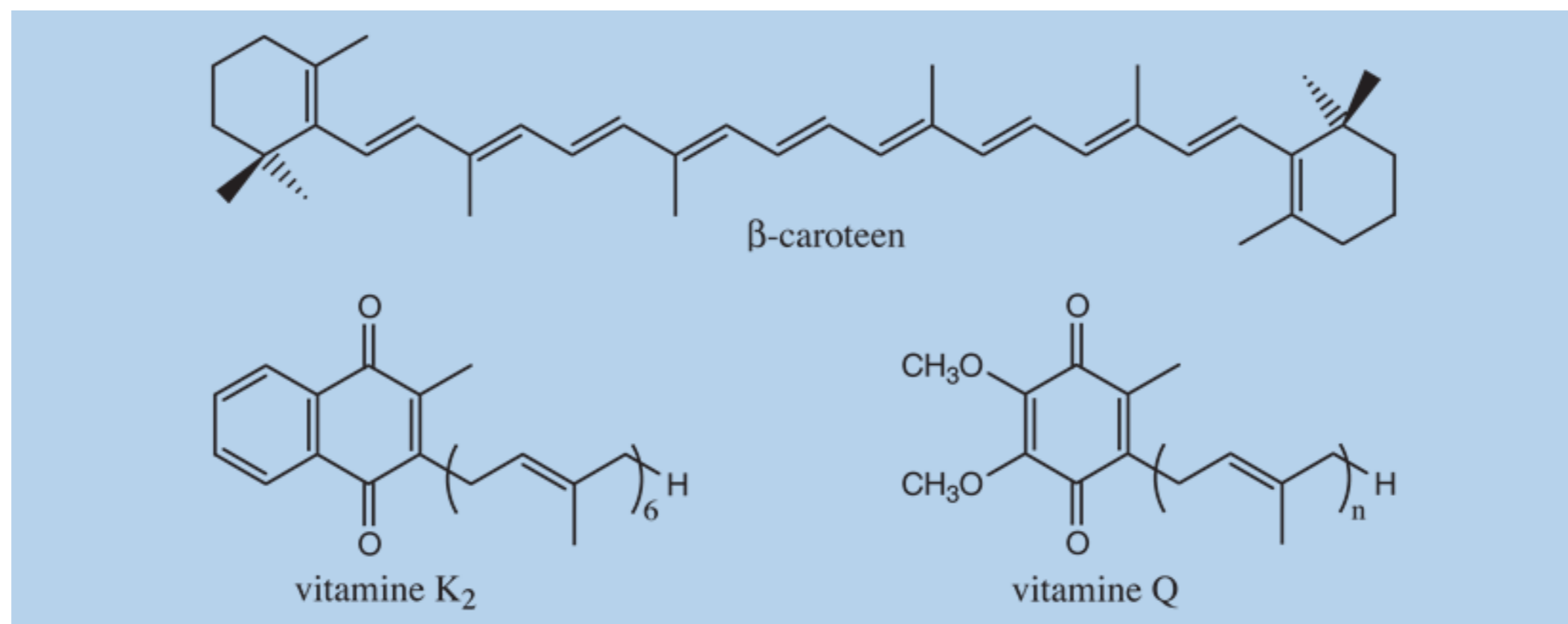
gibberellinezuur

Squaleen: basisbouwsteen voor triterpenen, zoals
steroïdhormonen, o.a. zwangerschapshormoon
progesteron



Carotenen:

- gekleurde, sterk onverzadigde verbindingen
- Katalytische rol bij binden van CO_2 in fotosynthese
- Vitamine A in lichaam gevormd door oxidatie β -caroteen



Verbindingen met gedeeltelijke terpeenstructuur:
Vitamines K₂ en Q (coënzym Q) bevatten isopreen-
staarten (belangrijk voor functioneren in celmembranen)

DE BIOSYNTHESE VAN MONOTERPENEN

- In de natuur opgebouwd uit isopreeneenheden in organisme aanwezig als isopentenylpyrofosfaten
- Δ^3 -isopentenylpyrofosfaat en dimethylallylpyrofosfaat in evenwicht

