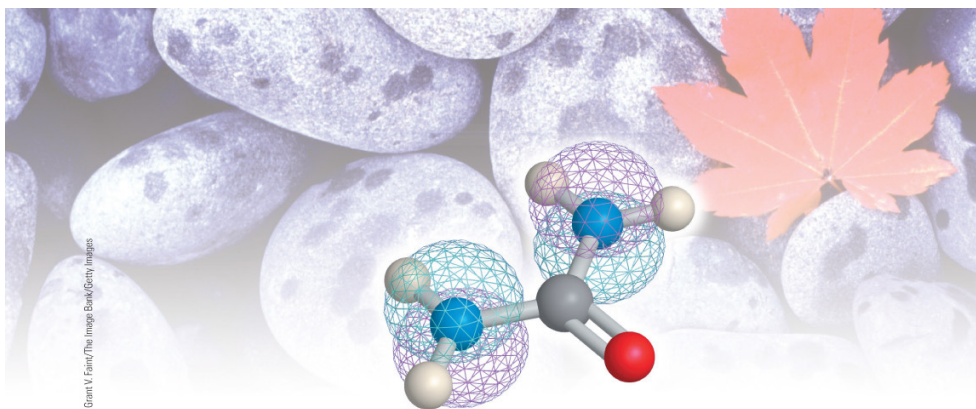


# Alcheni: struttura e reattività

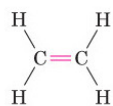


## Alcheni

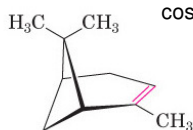
Gli alcheni sono detti anche olefine e sono idrocarburi insaturi  $C_nH_{2n}$

Alcheni in biologia

ormone delle piante  
che induce la maturazione dei frutti

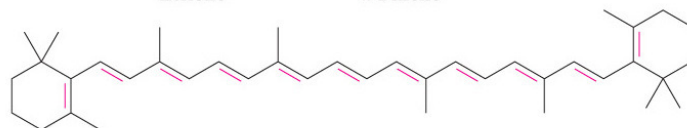


**Etilene**



**alpha-Pinene**

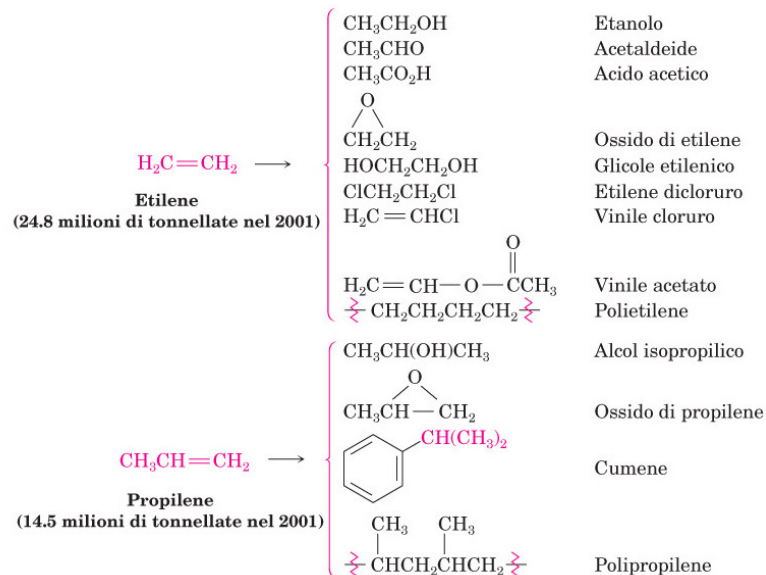
costituente principale della trementina



**beta-Carotene**  
(pigmento arancione e precursore della vitamina A)

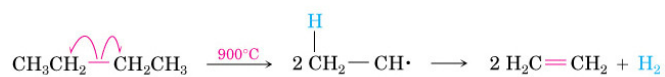
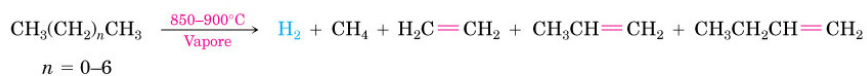
## Alcheni

Composti derivati industrialmente da etilene e propilene



## Alcheni

Preparazione per cracking termico (pirolisi)



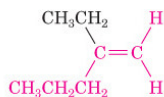
meccanismo di tipo radicalico,

reazione endotermica: sfavorita entalpicamente (si rompono legami forti C-C)

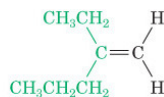
ma favorita entropicamente (si producono vari frammenti) anche grazie a T elevata

## Alcheni: nomenclatura

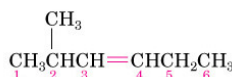
### Denominare l'idrocarburo di partenza



Denominato come un *pentene* **NON** come un esene, perché il doppio leg. contenuto nella catena a sei atomi c



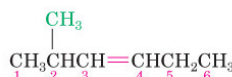
### Numerare gli atomi di carbonio della catena



### Scrivere il nome completo

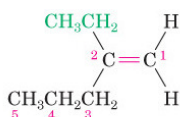


**2-Esene**

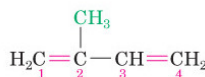


**2-Metil-3-esene**

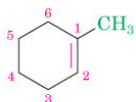
## Alcheni: nomenclatura



**2-Etil-1-pentene**



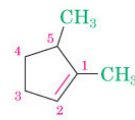
**2-Metil-1,3-butadiene**



**1-Metilcicloesene**



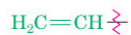
**1,4-Cicloesadiene**



**1,5-Dimetilciclopentene**



**Gruppo metilenico**



**Gruppo vinilico**



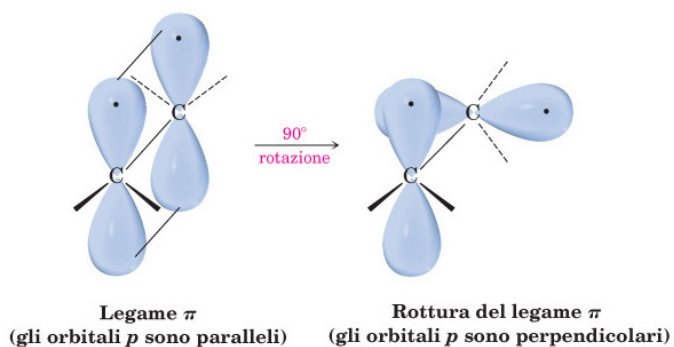
**Gruppo alilico**

## Alcheni: struttura elettronica

### Struttura elettronica

Ibridizzazione  $sp^2$ , legame  $\sigma$  e  $\pi$

Il legame  $\pi$  deve rompersi perché possa avvenire una rotazione attorno al doppio legame carbonio-carbonio.



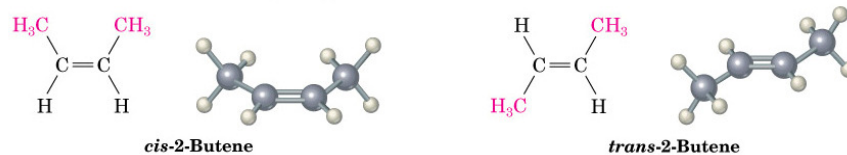
## Alcheni: isomeria

### Isomeria cis e trans

conseguenza della mancanza di rotazione libera

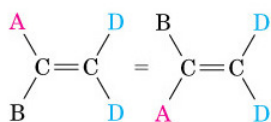
Isomeri cis e trans del 2-butene. L'isomero cis ha i due gruppi metilici dalla stessa parte del doppio legame, mentre l'isomero trans ha i gruppi metilici da parti opposte. Stereoisomeria

analogia con cicloalcani

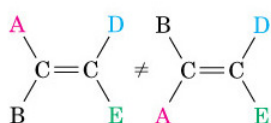


### Alcheni: isomeria

Requisito per l'isomeria cis-trans negli alcheni. I composti che hanno uno dei loro atomi di carbonio legato a due gruppi identici non possono esistere come isomeri cis-trans. Solo quelli che presentano entrambi gli atomi di carbonio legati a due gruppi differenti possono esistere come isomeri cis-trans.



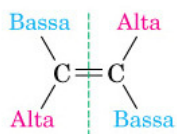
Questi due composti sono identici;  
non si tratta di isomeri cis-trans.



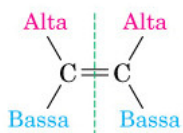
Questi due composti non sono identici;  
si tratta di isomeri cis-trans.

### Alcheni: isomeria

#### Isomeria: sistema E,Z



Doppio legame *E*  
(I gruppi a priorità più alta  
si trovano su lati **opposti**.)



Doppio legame *Z*  
(I gruppi a priorità più alta  
si trovano sullo **stesso** lato.)

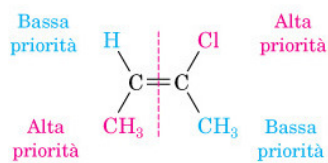
## Alcheni: isomeria

Regole di sequenza:

si assegna la priorità in base al numero atomico



Per esempio:



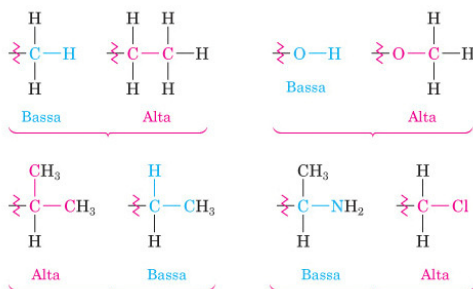
(a) (*E*)-2-Cloro-2-butene



(b) (*Z*)-2-Cloro-2-butene

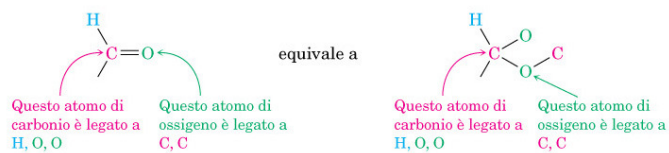
## Alcheni: isomeria

Se non si può assegnare la priorità dall'esame dei primi atomi dei sostituenti, si passa all'esame di quelli collocati nella seconda, terza o quarta posizione

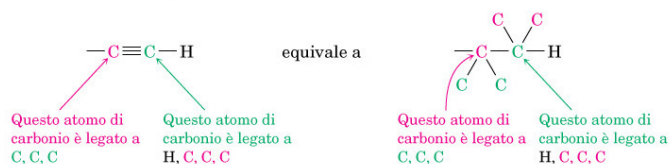
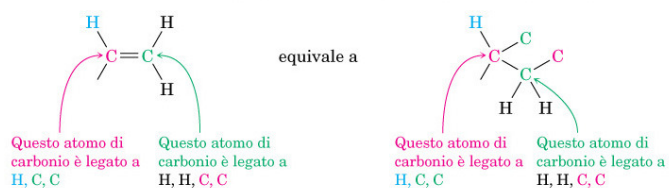


## Alcheni: isomeria

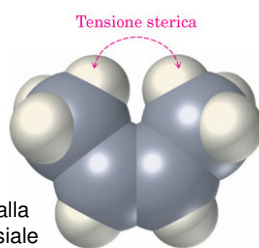
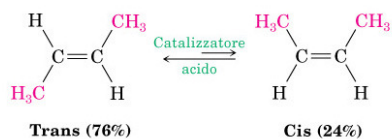
Gli atomi legati attraverso legami multipli sono equivalenti allo stesso numero di atomi legati attraverso legami singoli



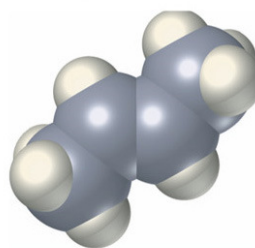
Come ulteriori esempi, le seguenti coppie sono equivalenti.



## Alcheni: stabilità

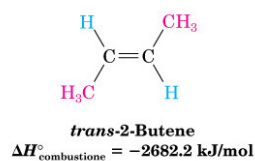
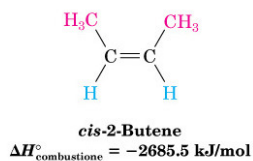


*cis*-2-Butene



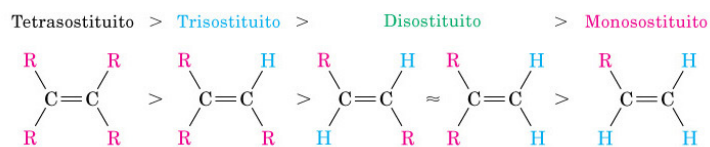
*trans*-2-Butene

Analogia tensione alla conformazione assiale nel metilcicloesano



## Alcheni: stabilità

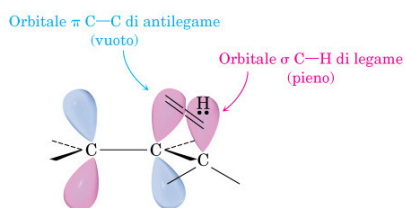
La stabilità aumenta con la sostituzione



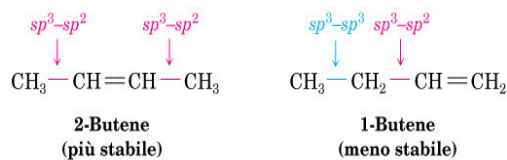
## Alcheni: stabilità

### Motivi della maggiore stabilità dovuta alla maggiore sostituzione

L'iperconiugazione è una interazione stabilizzante tra un orbitale p vuoto ed un orbitale s pieno di un legame C-H adiacente.



$C_{sp^2}-C_{sp^3}$  è più forte di  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$

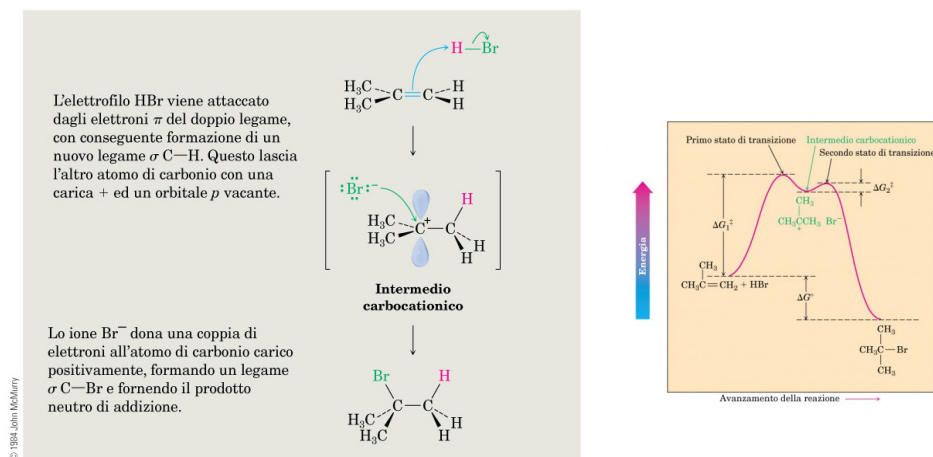




## Alcheni: reattività

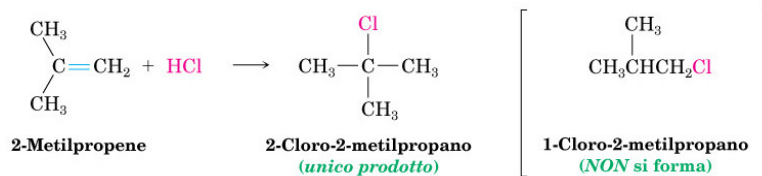
### Addizione elettrofila di acidi alogenidrici

Meccanismo: Addizione elettrofila di HBr al 2-metilpropene. La reazione avviene in due stadi e comporta la formazione di un carbocatione intermedio.

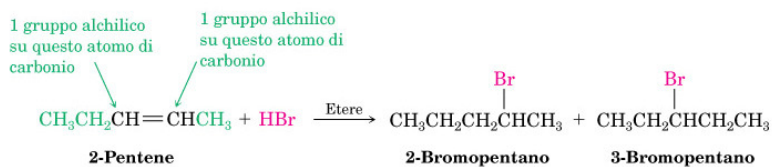
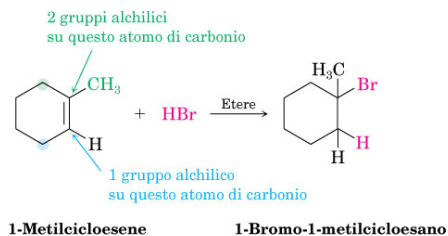
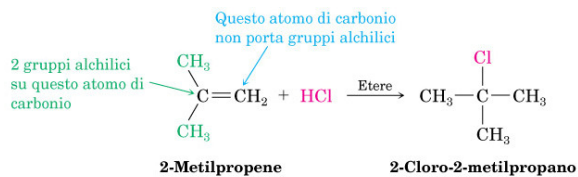


## Alcheni: reattività

### regioselettività

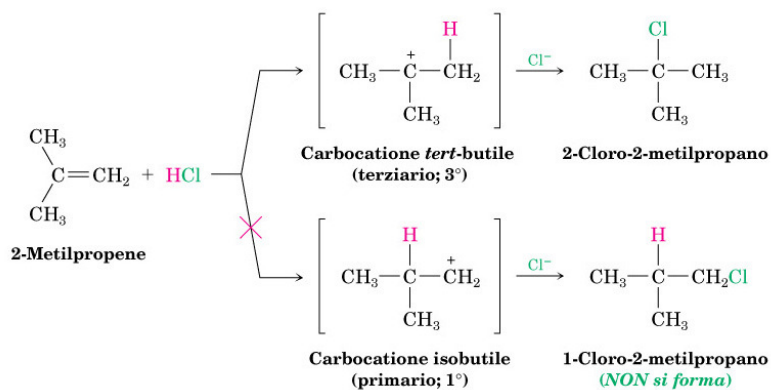


## Alcheni: reattività

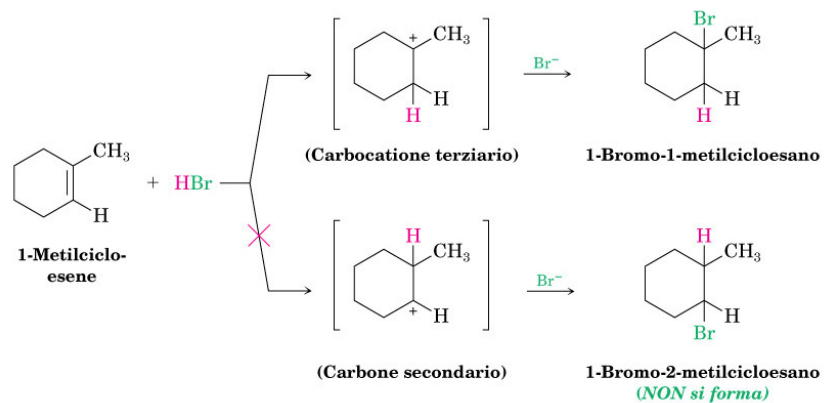


## Alcheni: reattività

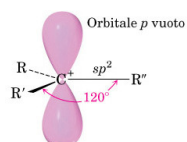
### regola di Markovnikov



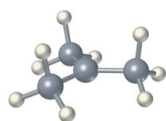
### Alcheni: reattività



### Alcheni: carbocationi



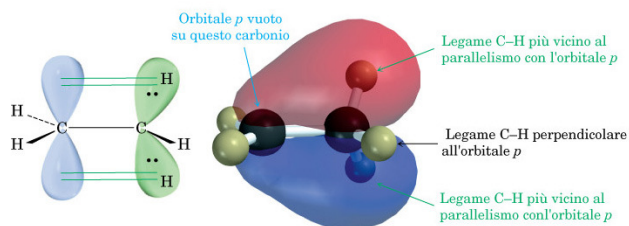
Struttura elettronica di un carbocatione. L'atomo di carbonio trivalente è ibridizzato  $sp^2$  e possiede un orbitale p vuoto che si estende perpendicolarmente al piano definito dall'atomo di carbonio e dai gruppi legati ad esso.



Meno stabile  $\xrightarrow{\text{Stabilità}}$  Più stabile

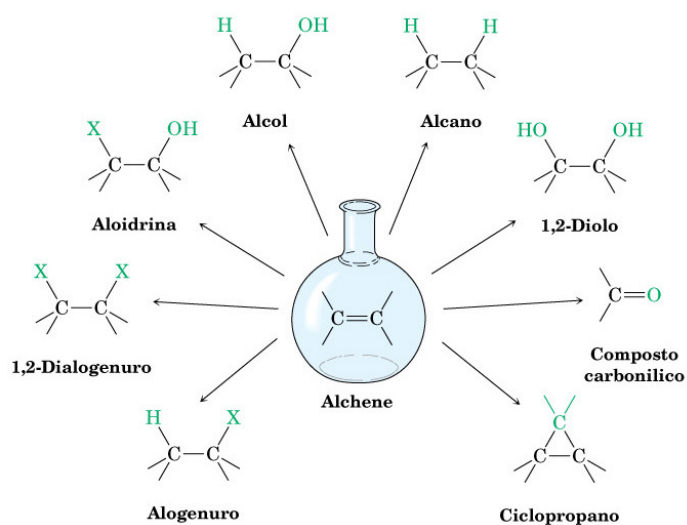
## Alcheni: carbocationi

Motivi di stabilizzazione dei carbocationi: **effetto induttivo**



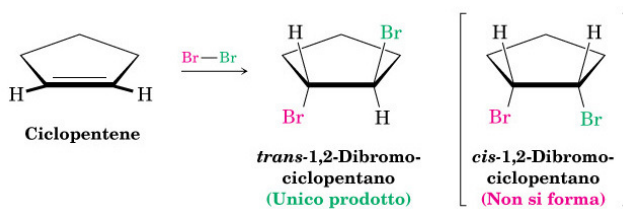
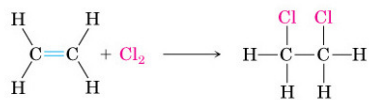
Stabilizzazione del carbocatione etilico  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$ , per **iperconiugazione**. L'interazione degli orbitali s C-H con l'orbitale p vuoto del carbocatione stabilizza il catione e ne abbassa l'energia. L'orbitale molecolare mostra che soltanto i due legami C-H che sono quasi paralleli all'orbitale p del catione, sono orientati in modo giusto per poter prendere parte all'iperconiugazione. Il legame C-H perpendicolare all'orbitale p del catione non può partecipare.

## Alcheni: reattività



Alcheni: addizioni elettrofile

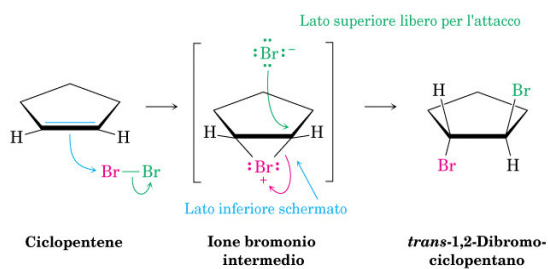
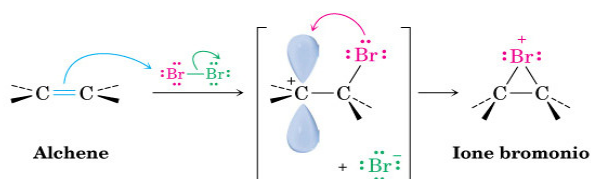
Addizione di alogeni



reazione stereoselettiva

Alcheni: addizioni elettrofile

Formazione di uno ione bromonio intermedio mediante reazione di  $\text{Br}_2$  con un alchene. Il risultato globale è l'addizione elettrofila di  $\text{Br}^+$  all'alchene.



## Alcheni: addizioni elettrofile

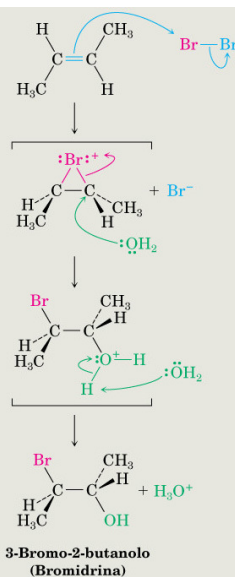
### Formazione di aloidrine

Formazione di bromidrina mediante reazione di un alchene con  $\text{Br}_2$  in presenza di acqua. L'acqua si comporta da nucleofilo e reagisce con lo ione bromonio intermedio.

La reazione dell'alchene con  $\text{Br}_2$  produce uno ione bromonio intermedio.

L'acqua si comporta da nucleofilo, usando una coppia di elettroni per aprire l'anello dello ione bromonio e formare un legame con l'atomo di carbonio. Dal momento che l'ossigeno cede i propri elettroni, a questo punto esso si carica positivamente.

La perdita di un protone ( $\text{H}^+$ ) dall'ossigeno produce infine  $\text{H}_3\text{O}^+$  e il prodotto dell'addizione neutro bromidrina.



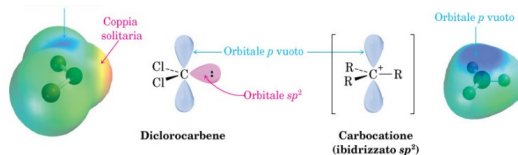
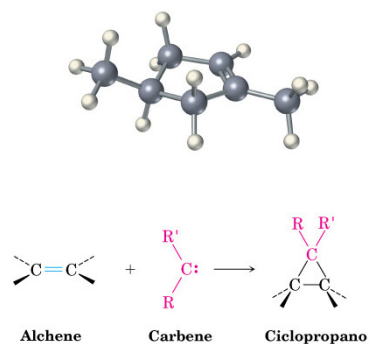
## Alcheni: addizioni elettrofile

### Idratazione



## Alcheni: addizioni elettrofile

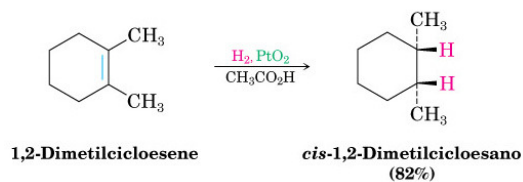
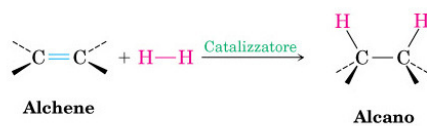
### Addizione di carbene



Struttura del diclorocarbene. Le mappe di potenziale elettrostatico mostrano come la regione positiva (blu) coincida con l'orbitale vuoto p sia nel diclorocarbene sia nel carbocatione ( $\text{CH}_3^+$ ). La regione negativa (rossa) nella mappa del diclorocarbene coincide con la coppia solitaria di elettroni.

## Alcheni: addizioni elettrofile

### idrogenazione

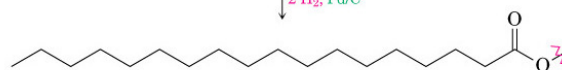


Stereochimica sin

## Alcheni: addizioni elettrofile



**Estere dell'acido linoleico (un costituente dell'olio vegetale)**

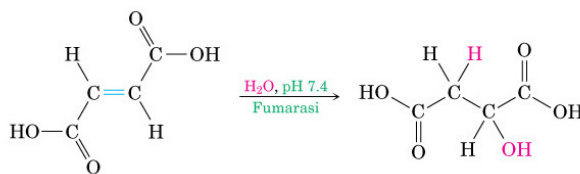


**Estere dell'acido stearico**

Idrogenazione nell'industria alimentare  
(margarina, ...)

## Alcheni: addizioni elettrofile

### Idratazione con catalisi enzimatica



**Acido fumarico**

**Acido malico**

ciclo dell'acido citrico, processo di metabolizzazione degli alimenti





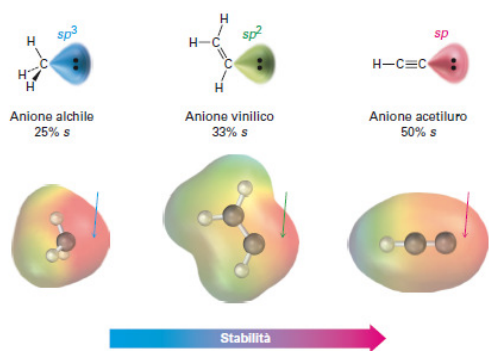
## Alchini

Tabella 9.1 Acidità di semplici idrocarburi

Famiglia	Esempio	$K_a$	$pK_a$
Alchino	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$10^{-25}$	25
Alchene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$10^{-44}$	44
Alcano	$\text{CH}_4$	$10^{-60}$	60

Acido più forte  
↑  
Acido più debole

Figura 9.5 Paragone tra gli anioni alchilici, vinilici e acetiluro. L'anione acetiluro, con ibridizzazione  $sp$ , ha maggior carattere  $s$  ed è più stabile. Le mappe di potenziale elettrostatico mostrano che collocare la carica negativa più vicina al nucleo del carbonio fa sì che il carbonio appaia meno negativo (rosso).



## Dieni coniugati

Dieni coniugati: non semplicemente doppi alcheni



**1,3-Butadiene**  
(diene coniugato; legami doppi e singoli alternati)



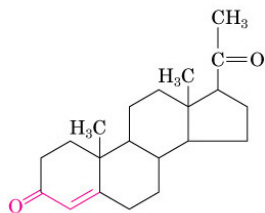
**1,4-Pentadiene**  
(diene non coniugato; legami doppi e singoli non alternati)

## Dieni coniugati

pigmento rosso dei pomodori



Licopene, un poliene coniugato



Progesterone, un enone coniugato

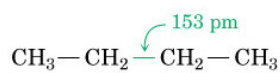


Benzene,  
una molecola coniugata ciclica

## Dieni coniugati



1,3-Butadiene



Butano

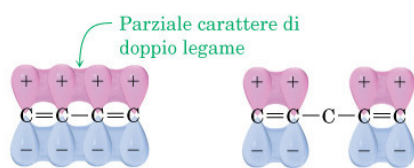
## Dieni coniugati



Legami formati per  
sovrapposizione  
di orbitali  $sp^3$



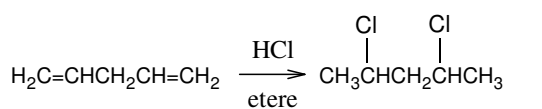
Legame formato per  
sovrapposizione  
di orbitali  $sp^2$



1,3-Butadiene,  
diene coniugato

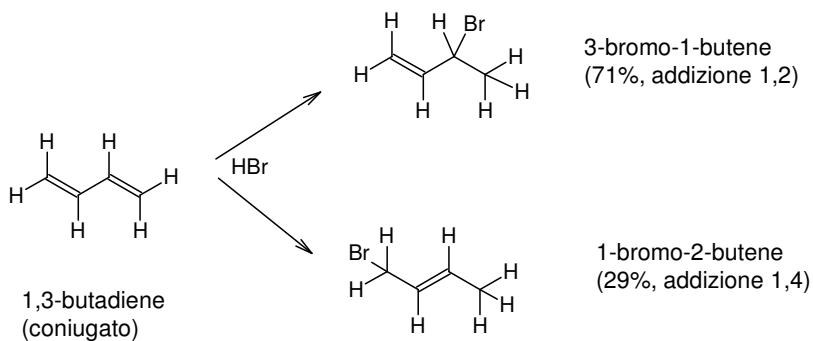
1,4-Pentadiene,  
diene non coniugato

## Dieni coniugati: addizioni elettrofile



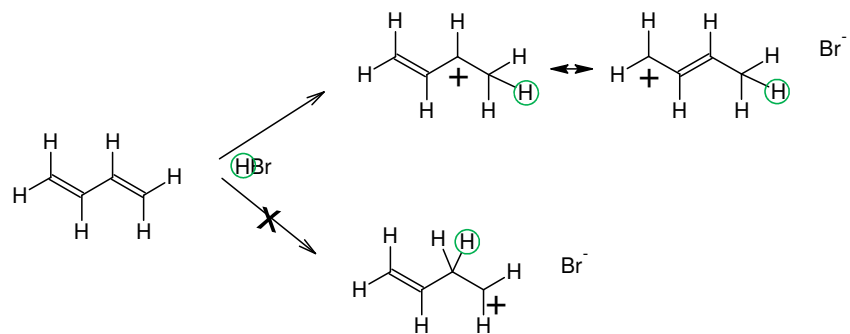
1,4-pentadiene  
(non coniugato)

2,4-dicloropentano



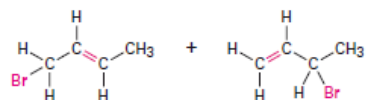
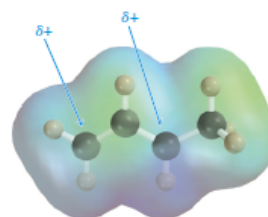
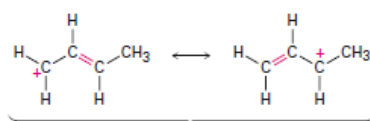
1,3-butadiene  
(coniugato)

### Dieni coniugati: addizioni elettrofile



### Dieni coniugati: addizioni elettrofile

La mappa di potenziale elettrostatico del carbocatione prodotto per protonazione dell'1,3-butadiene mostra che la **carica positiva** è condivisa dagli atomi di carbonio 1 e 3. La reazione di Br con il carbonio più positivo (C3) dà prevalentemente il prodotto di addizione 1,2.



0 °C

Addizione 1,4  
(29%)

Addizione 1,2  
(71%)

40 °C

85%

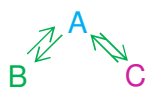
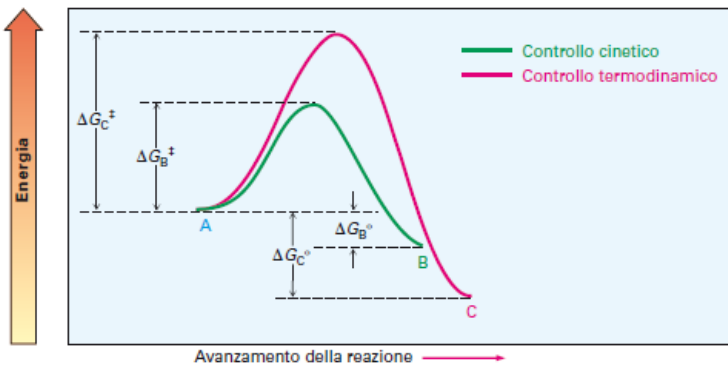
15%

## Dieni coniugati



Controllo cinetico

Diagramma dell'energia per due reazioni competitive, in cui il prodotto meno stabile B si forma più velocemente del prodotto più stabile C.



Controllo termodinamico

## Dieni coniugati

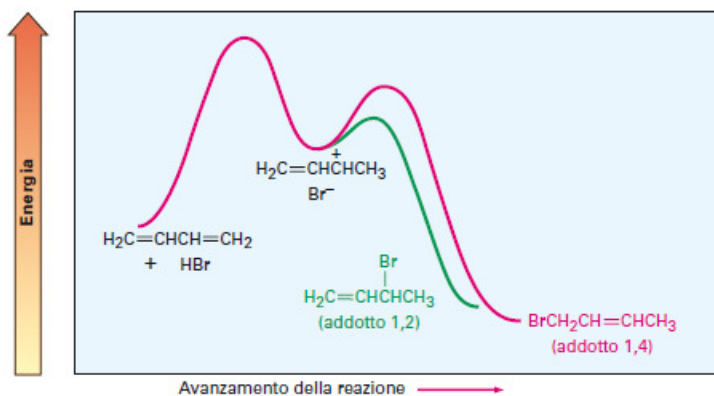
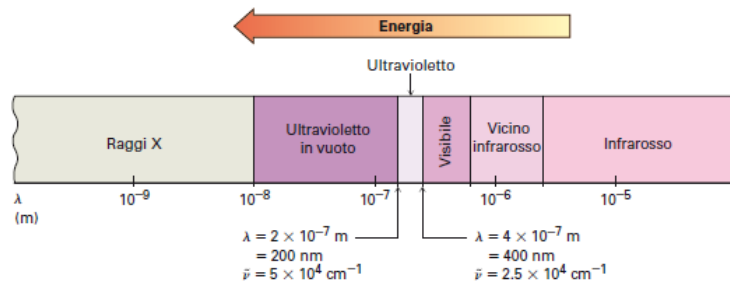


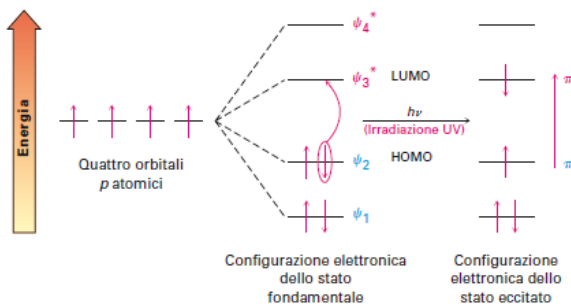
Diagramma dell'energia per l'addizione elettrofila di HBr all'1,3-butadiene. L'addotto 1,2 è il prodotto cinetico perché si forma più velocemente, mentre l'addotto 1,4 è il prodotto termodinamico perché è più stabile.

## Dieni coniugati: assorbimento UV

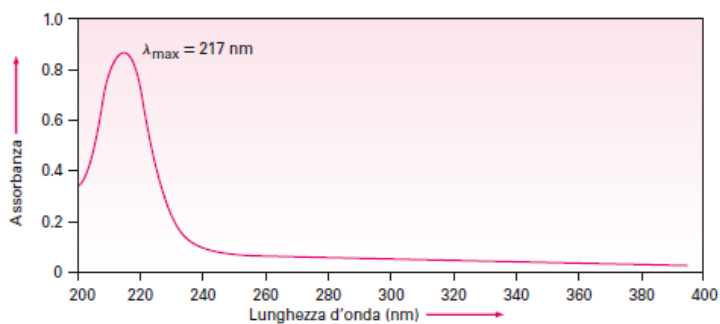


Regione ultravioletta (UV) dello spettro elettromagnetico.

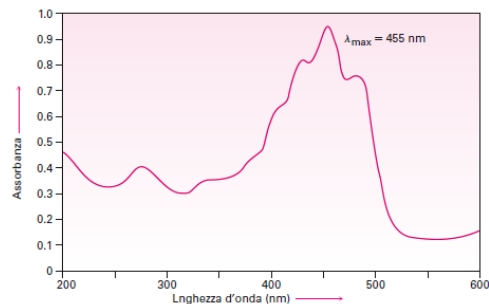
L'eccitazione ultravioletta dell'1,3-butadiene dà luogo alla promozione di un elettrone dall'orbitale molecolare occupato a più alta energia  $\psi_2$  (HOMO) all'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia  $\psi_3^*$  (LUMO).



## Dieni coniugati: assorbimento UV



Spettro ultravioletto dell'1,3-butadiene,  $\lambda_{\max} = 217$  nm.



Spettro ultravioletto del  $\beta$ -carotene, una molecola coniugata con 11 doppi legami. L'assorbimento avviene nella regione del visibile.