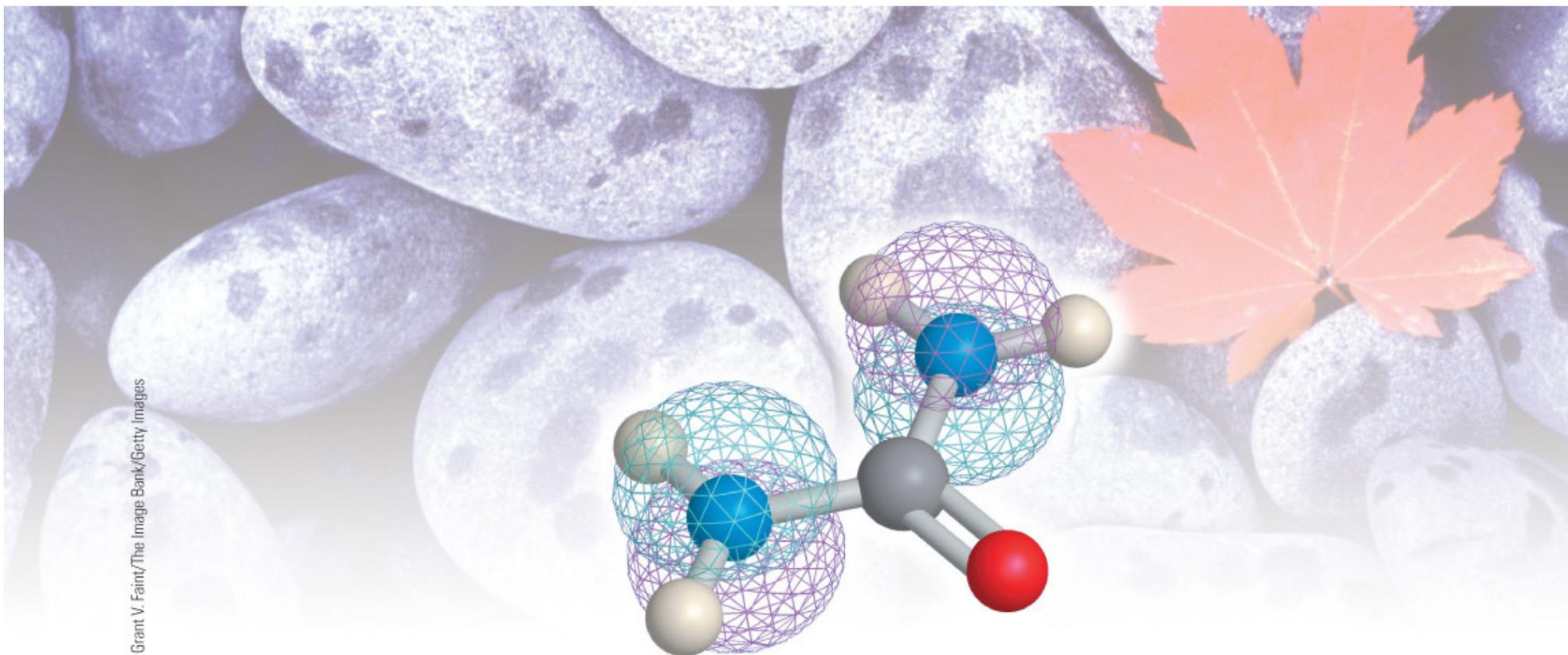


Alcheni: struttura e reattività



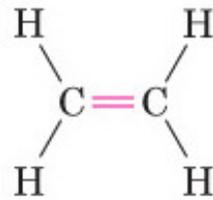
Grant V. Faint/The Image Bank/Getty Images

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

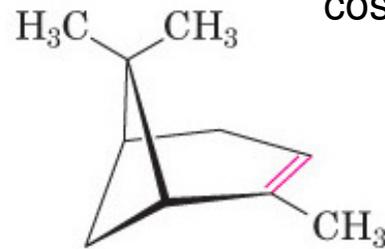
Alcheni in biologia

ormone delle piante

che induce la maturazione dei frutti



Etilene



α -Pinene

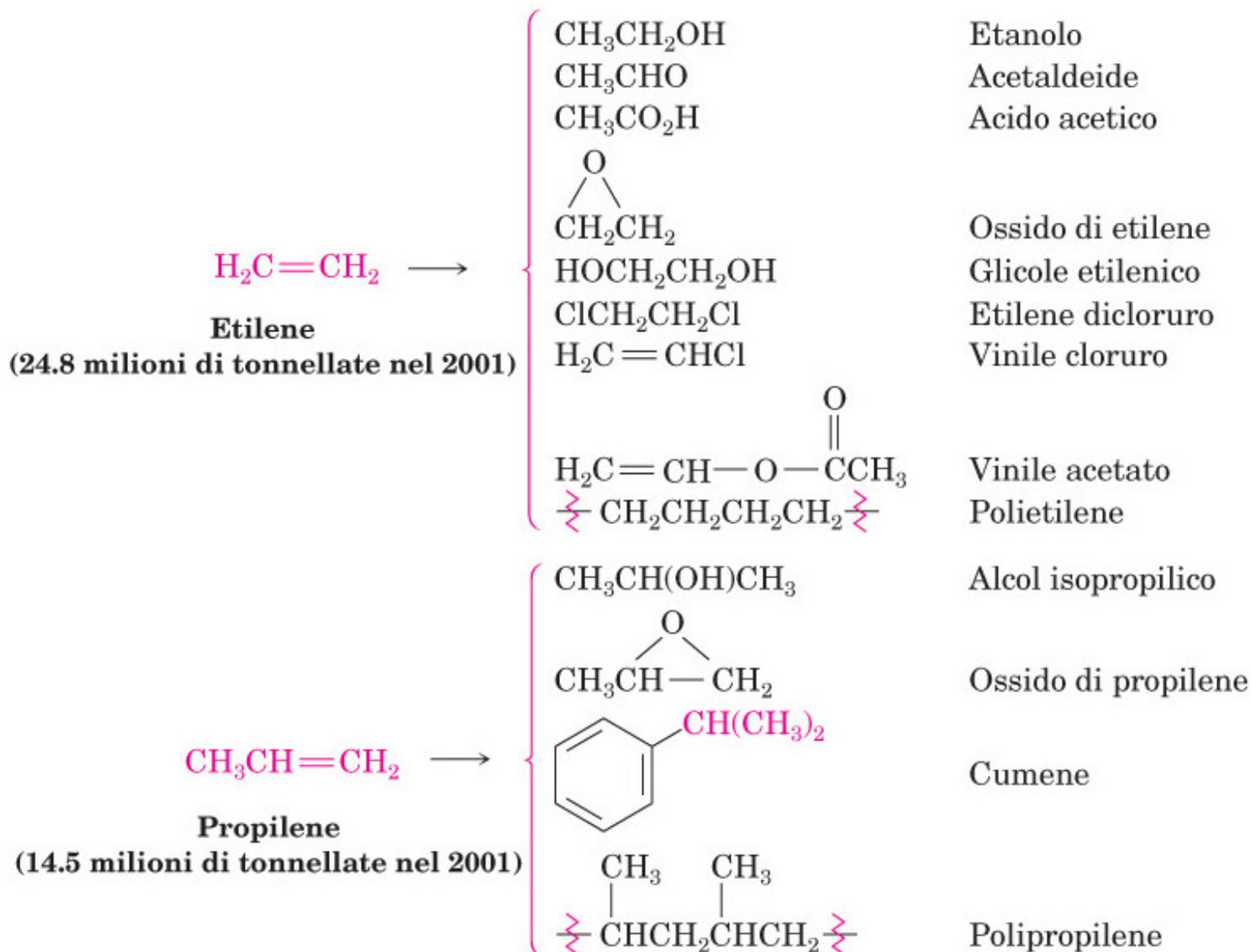
costituente principale della trementina



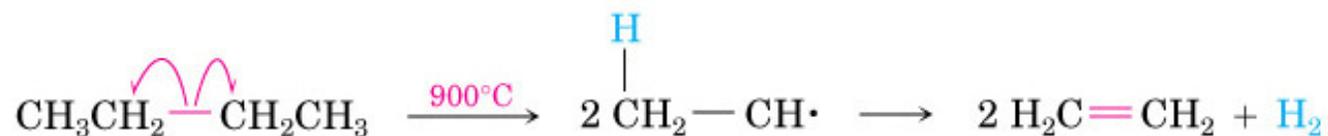
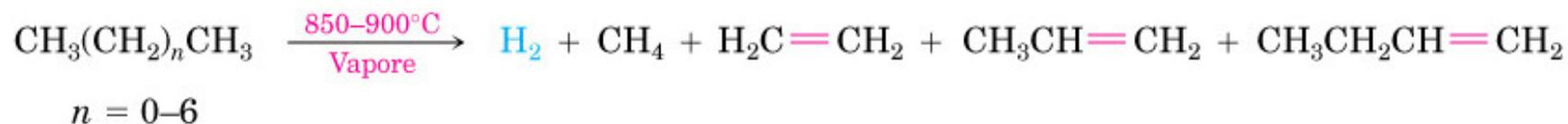
β -Carotene

(pigmento arancione e precursore della vitamina A)

Composti derivati industrialmente da etilene e propilene



Preparazione per cracking termico (pirolisi)

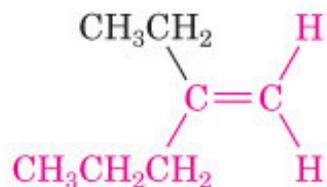


meccanismo di tipo radicalico,

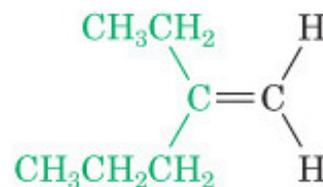
reazione endotermica: sfavorita entalpicamente (si rompono legami forti C-C)

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

Denominare l'idrocarburo di partenza

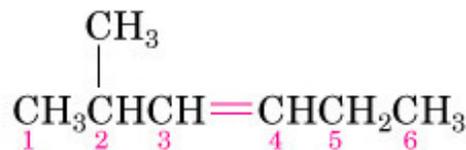


Denominato come un *pentene* **NON**



come un esene, perché il doppio legame è contenuto nella catena a sei atomi di carbonio.

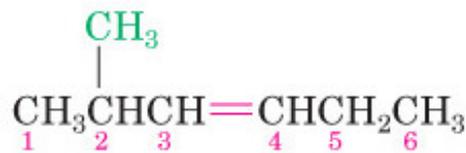
Numerare gli atomi di carbonio della catena



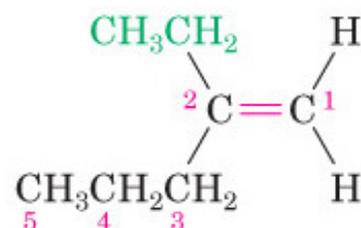
Scrivere il nome completo



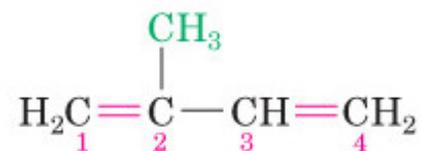
2-Esene



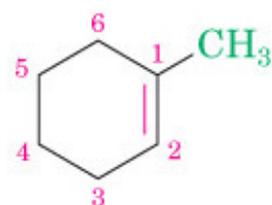
2-Metil-3-esene



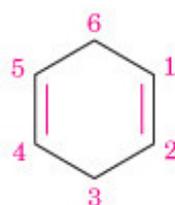
2-Etil-1-pentene



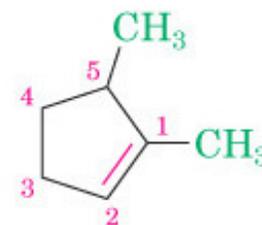
2-Metil-1,3-butadiene



1-Metilcicloesene



1,4-Cicloesadiene



1,5-Dimetilciclopentene



Gruppo metilenico



Gruppo vinilico

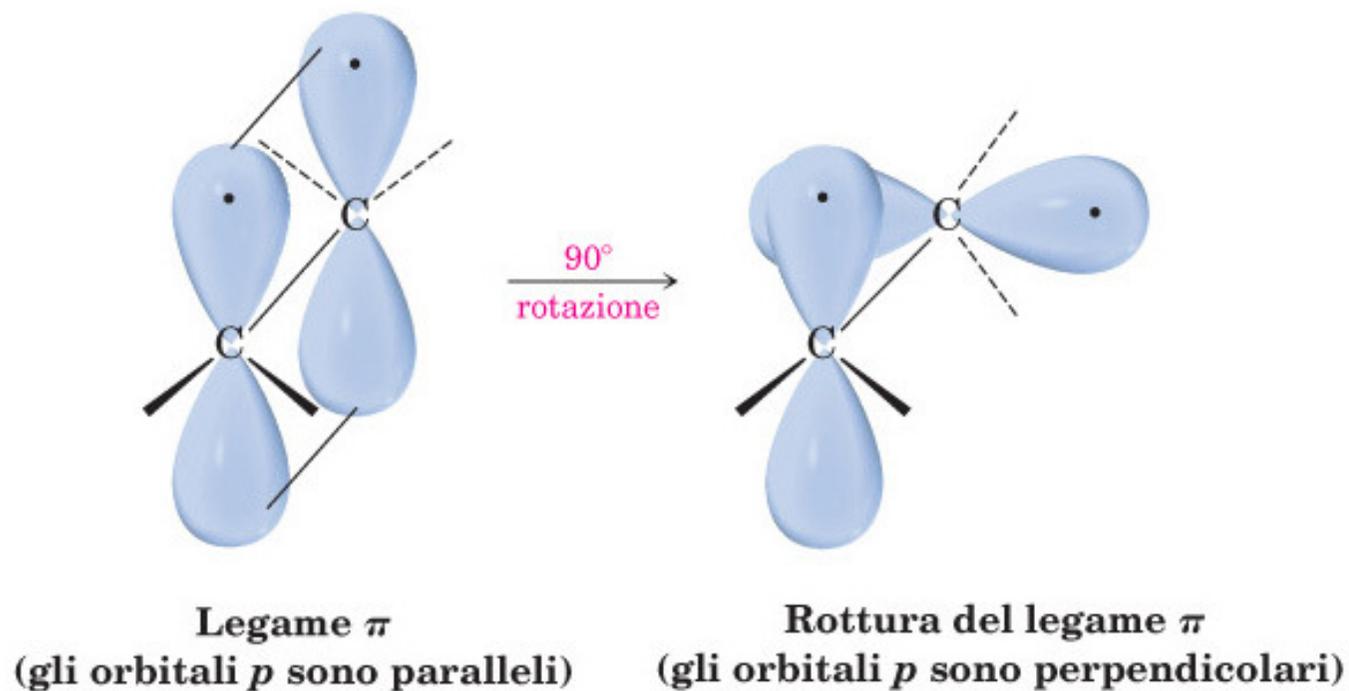


Gruppo allilico

Struttura elettronica

Ibridizzazione sp^2 , legame σ e π

Il legame p deve rompersi perché possa avvenire una rotazione attorno al doppio legame carbonio-carbonio.

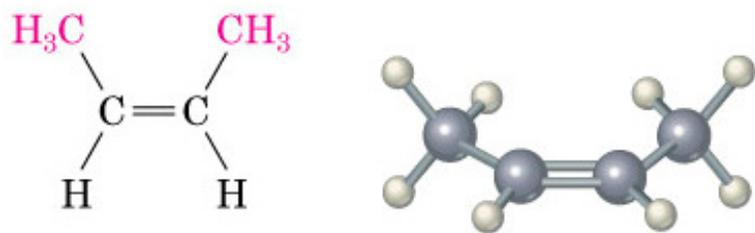


Isomeria cis e trans

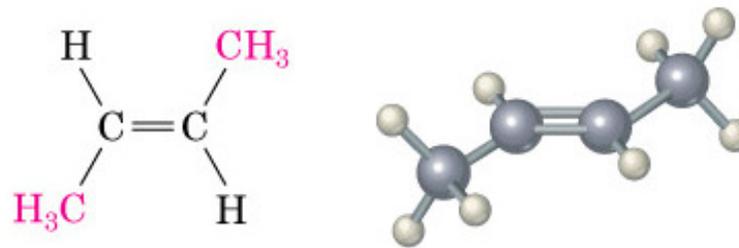
conseguenza della mancanza di rotazione libera

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

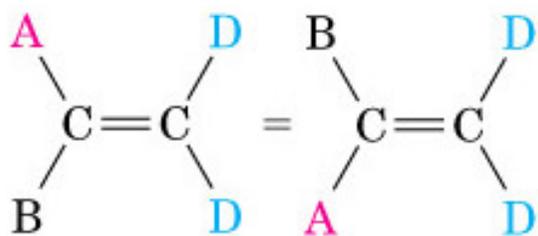


cis-2-Butene

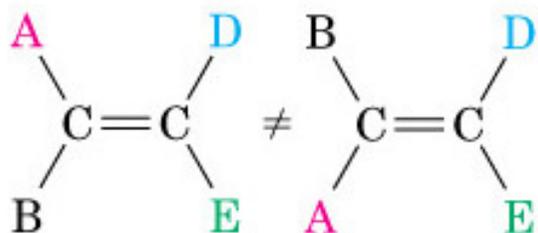


trans-2-Butene

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.

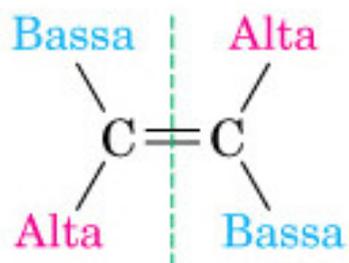


Questi due composti sono identici;
non si tratta di isomeri cis-trans.

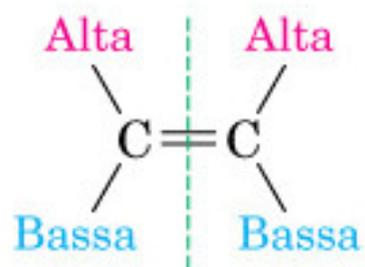


Questi due composti non sono identici;
si tratta di isomeri cis-trans.

Isomeria: sistema E,Z



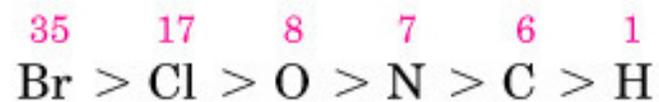
Doppio legame *E*
(I gruppi a priorità più alta
si trovano su lati **opposti**.)



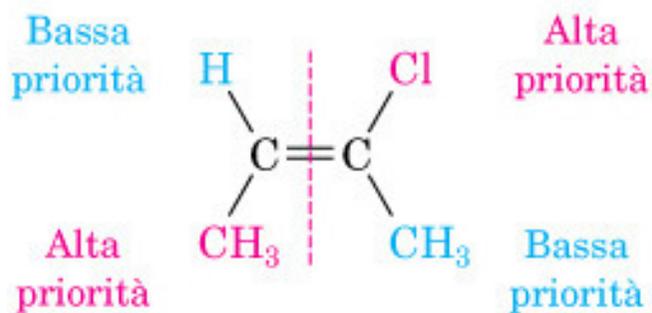
Doppio legame *Z*
(I gruppi a priorità più alta
si trovano sullo **stesso** lato.)

Regole di sequenza:

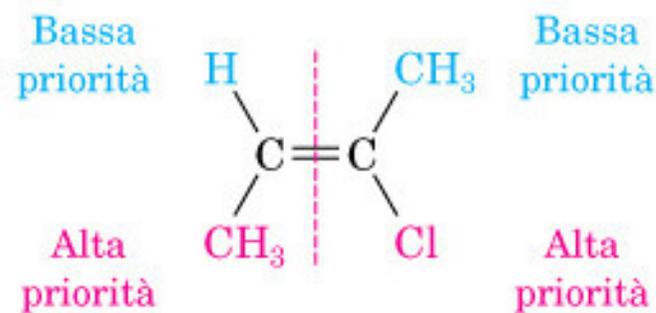
si assegna la priorità in base al numero atomico



Per esempio:

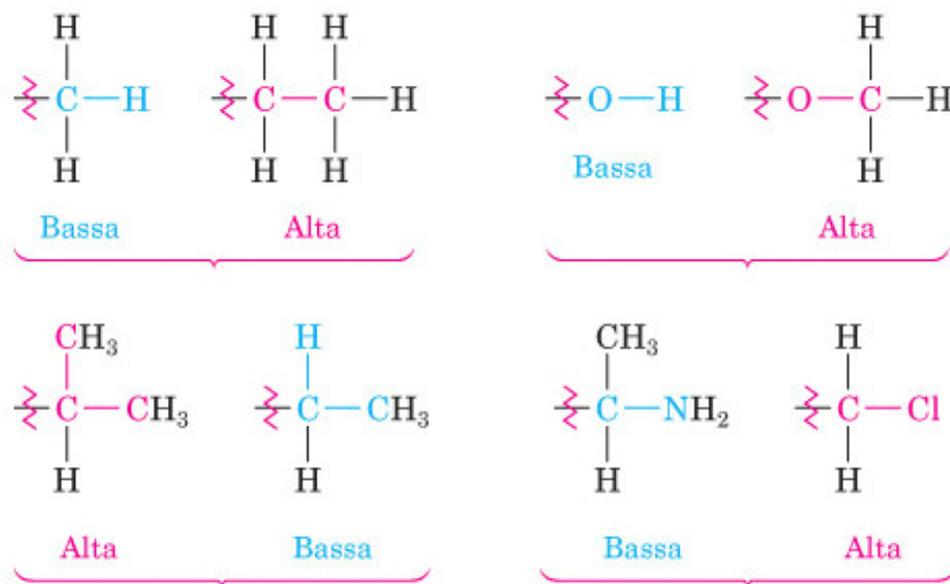


(a) (*E*)-2-Cloro-2-butene

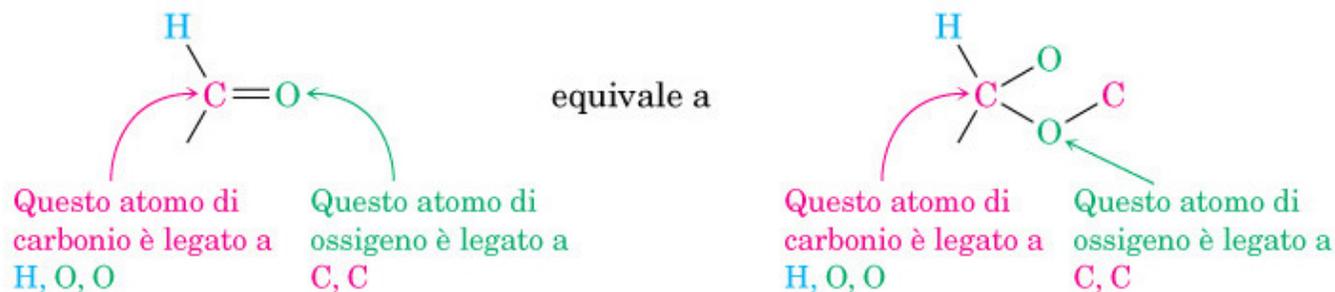


(b) (*Z*)-2-Cloro-2-butene

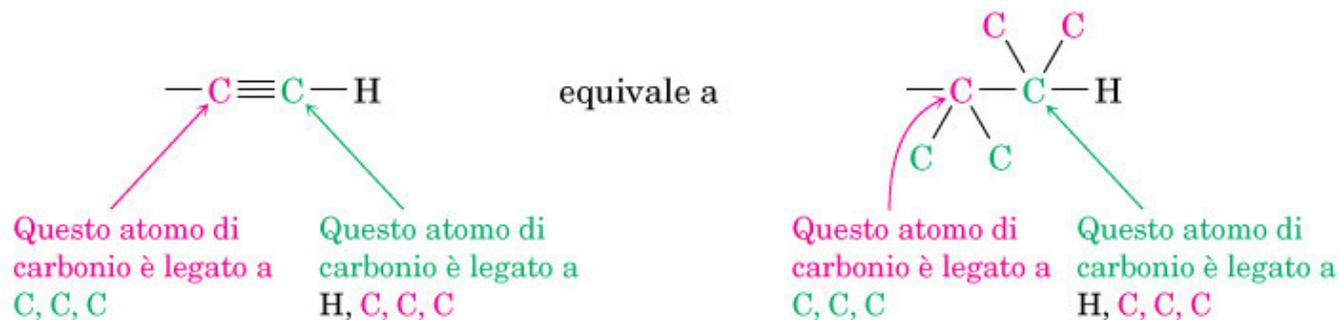
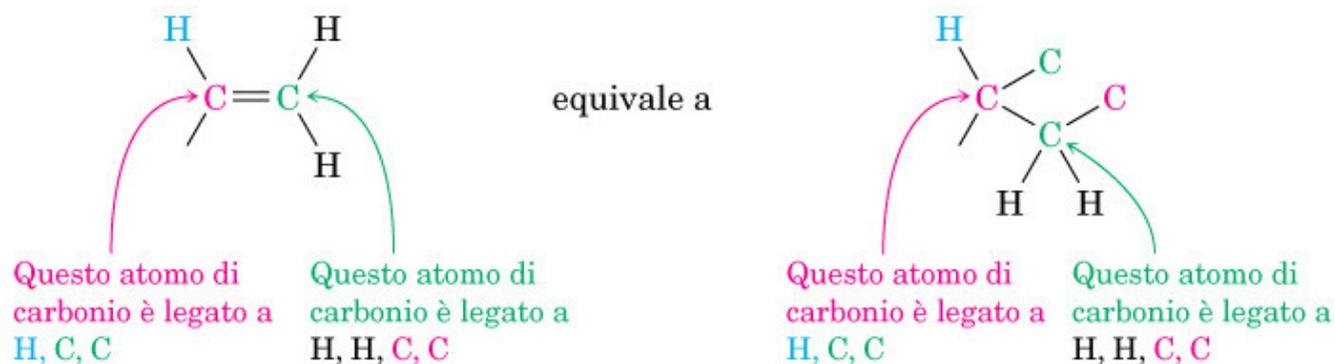
Se non si può assegnare la priorità dall'esame dei primi atomi dei sostituenti, si passa all'esame di quelli collocati nella seconda, terza o quarta posizione

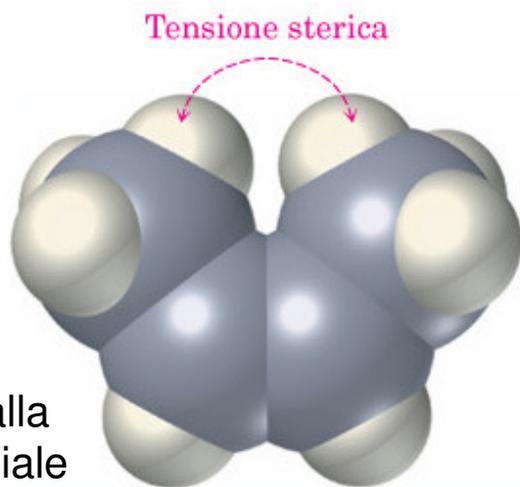
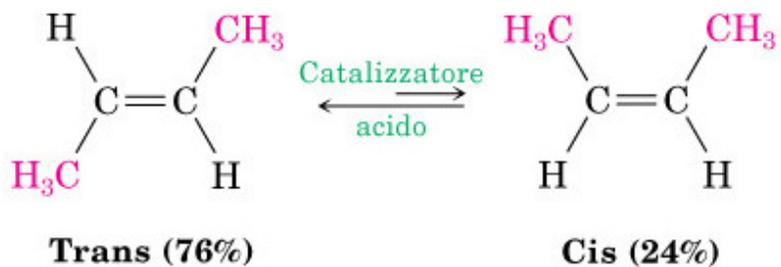


Gli atomi legati attraverso legami multipli sono equivalenti allo stesso numero di atomi legati attraverso legami singoli

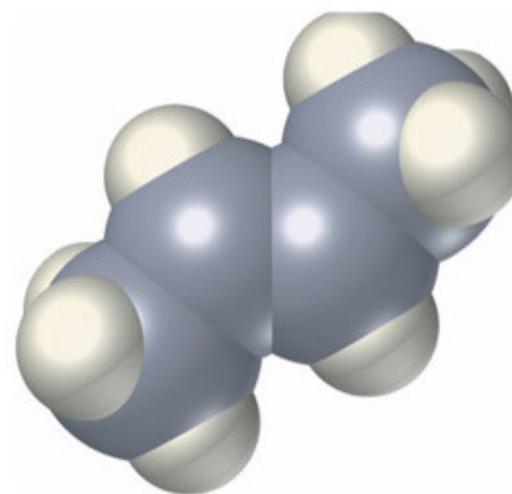


Come ulteriori esempi, le seguenti coppie sono equivalenti.



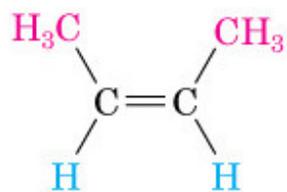


cis-2-Butene



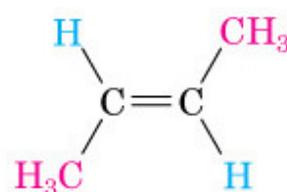
trans-2-Butene

Analoga tensione alla
conformazione assiale
nel metilcicloesano



cis-2-Butene

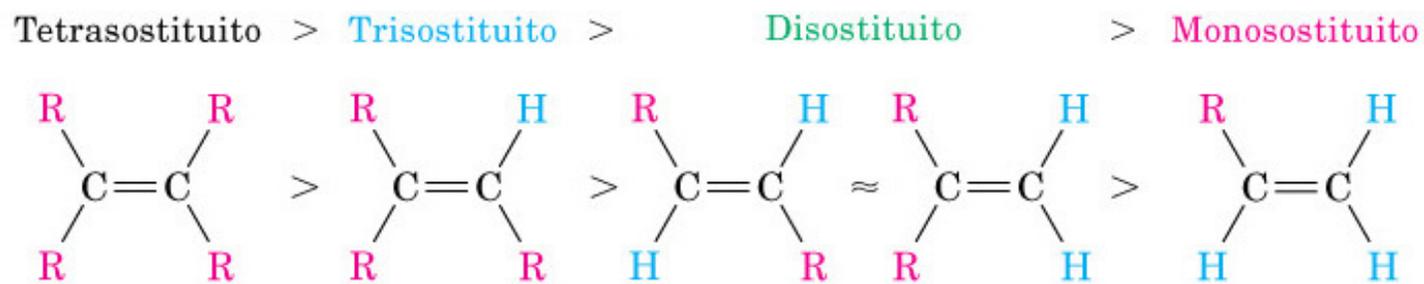
$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustione}} = -2685.5 \text{ kJ/mol}$$



trans-2-Butene

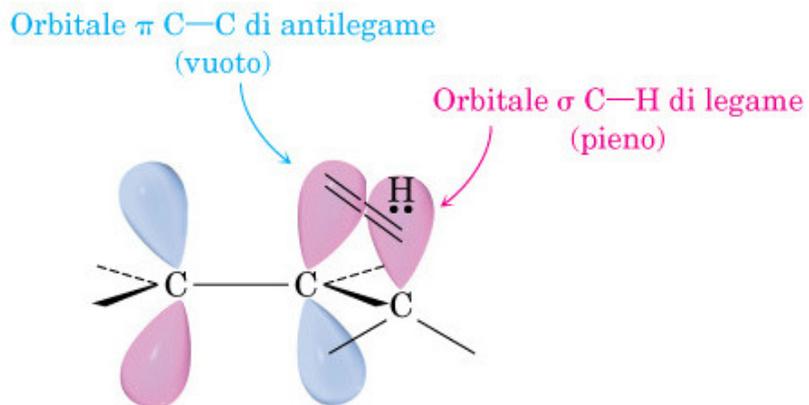
$$\Delta H^{\circ}_{\text{combustione}} = -2682.2 \text{ kJ/mol}$$

La stabilità aumenta con la sostituzione

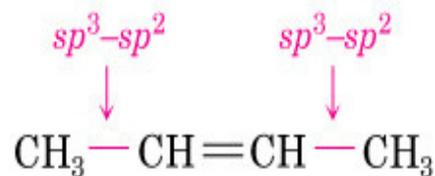


Motivi della maggiore stabilità dovuta alla maggiore sostituzione

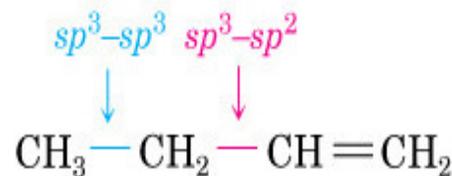
L'iperconiugazione è una interazione stabilizzante tra un orbitale p vuoto ed un orbitale s pieno di un legame C-H adiacente.



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



2-Butene
(più stabile)

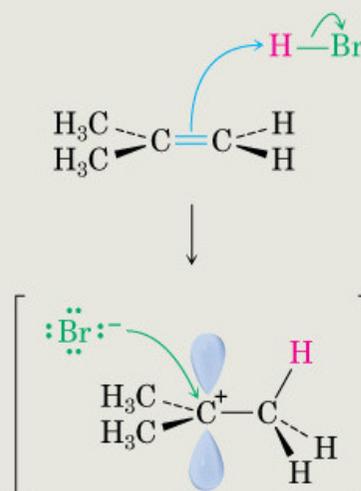


1-Butene
(meno stabile)

Addizione elettrofila di acidi alogenidrici

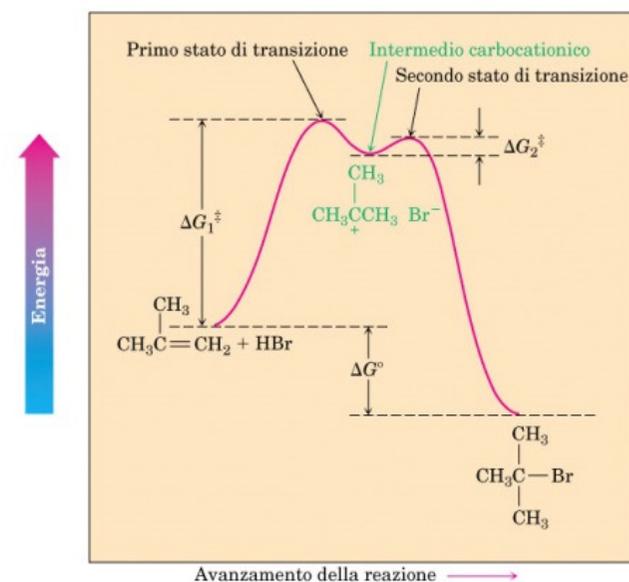
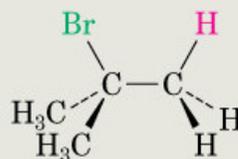
Meccanismo: Addizione elettrofila di HBr al 2-metilpropene. La reazione avviene in due stadi e comporta la formazione di un carbocatione intermedio.

L'elettrofilo HBr viene attaccato dagli elettroni π del doppio legame, con conseguente formazione di un nuovo legame σ C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica + ed un orbitale p vacante.

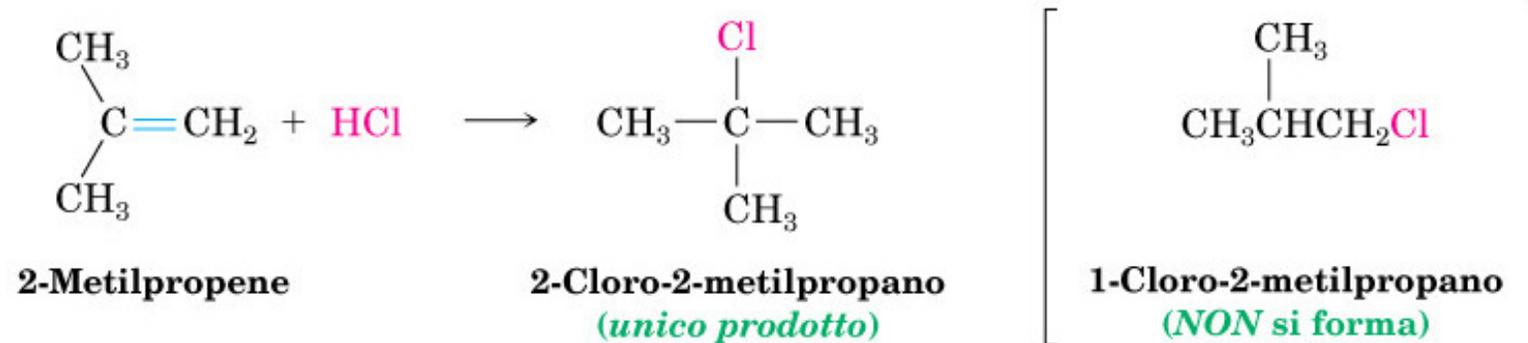


Intermedio carbocationico

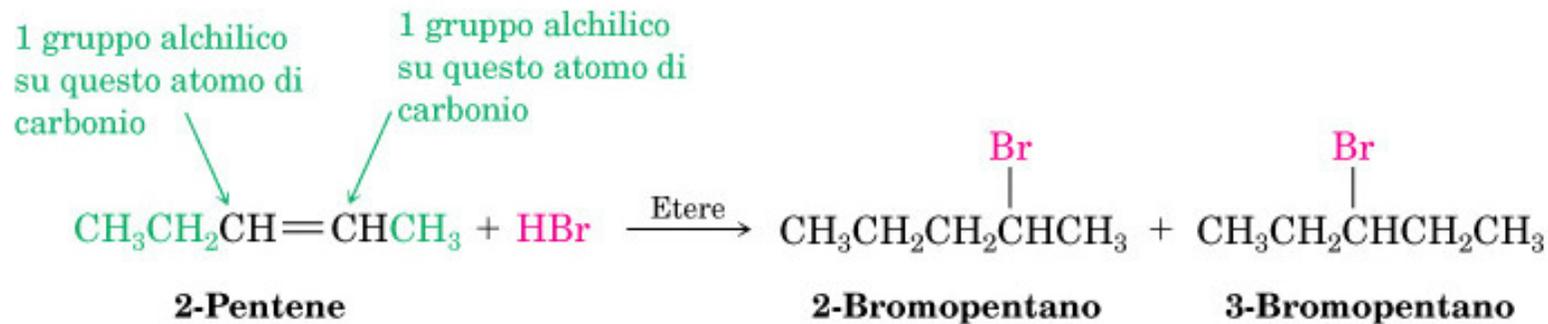
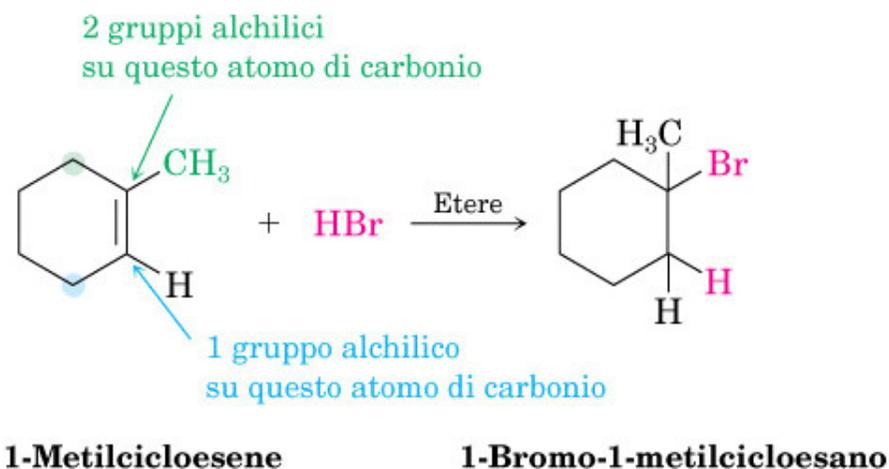
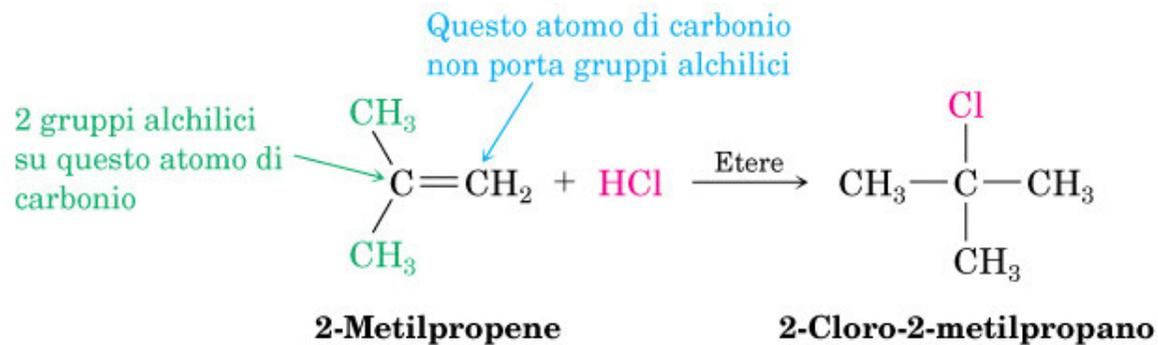
Lo ione Br^- dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente, formando un legame σ C—Br e fornendo il prodotto neutro di addizione.



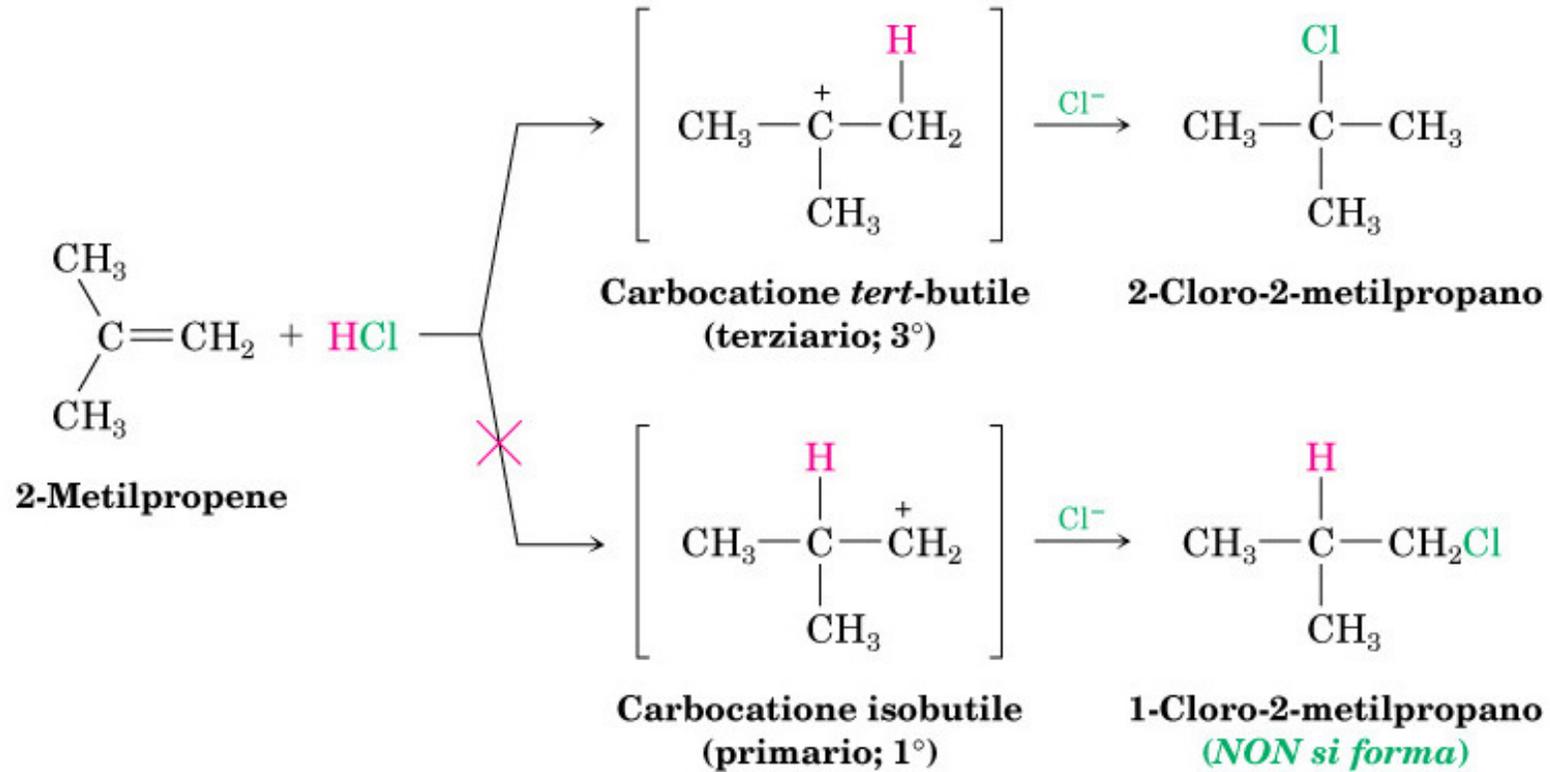
regioselettività

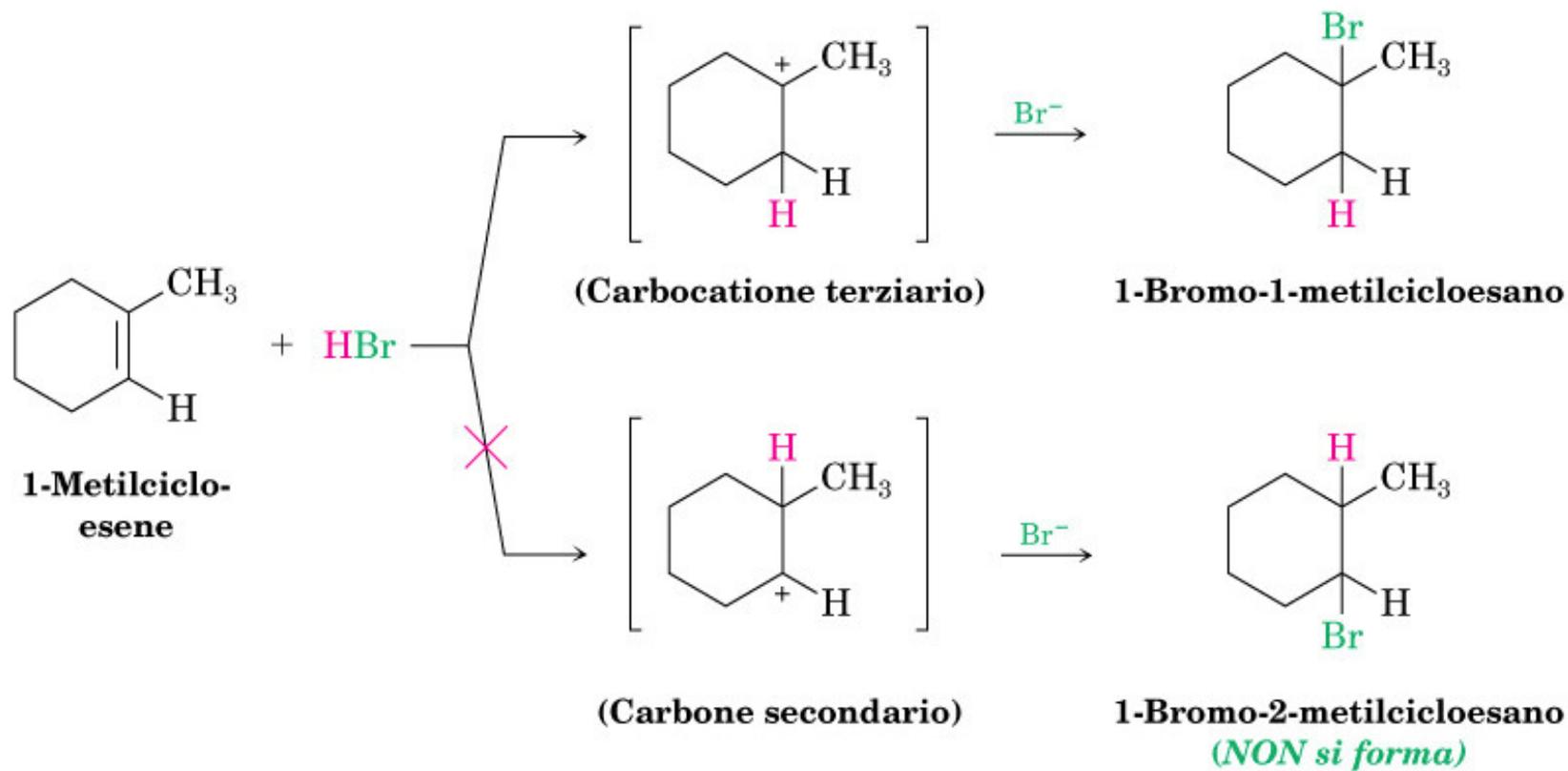


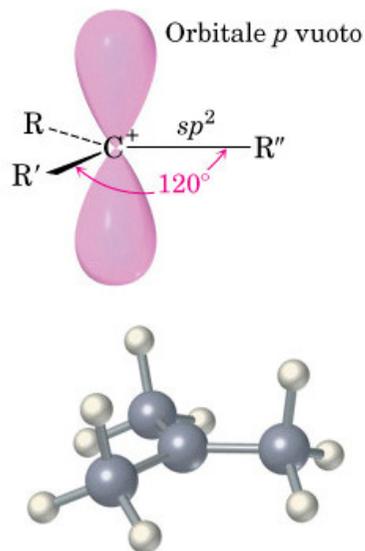
Alcheni: reattività



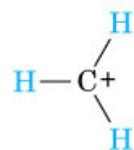
regola di Markovnikov



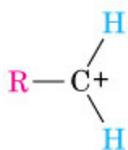




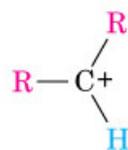
Struttura elettronica di un carbocatione. L'atomo di carbonio trivalente è ibridizzato sp^2 e possiede un orbitale p vuoto che si estende perpendicolarmente al piano definito dall'atomo di carbonio e dai gruppi legati ad esso.



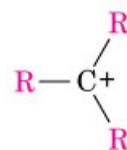
Metilico



Primario (1°)



Secondario (2°)



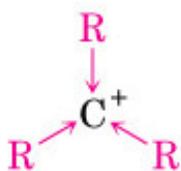
Terziario (3°)

Meno stabile

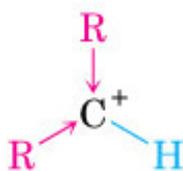
Stabilità

Più stabile

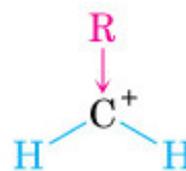
Motivi di stabilizzazione dei carbocationi: **effetto induttivo**



3°: Tre gruppi alchilici che donano elettroni



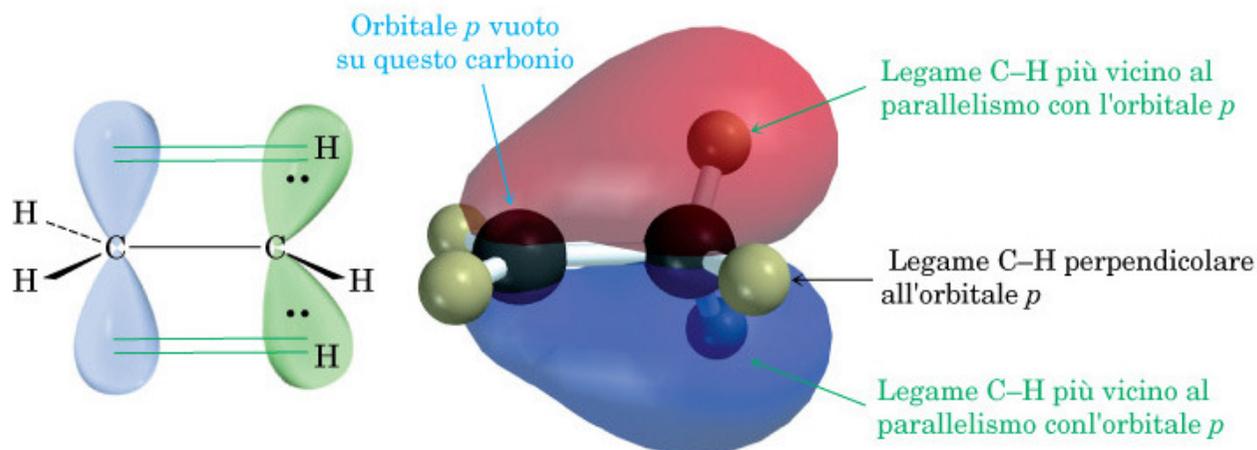
2°: Due gruppi alchilici che donano elettroni



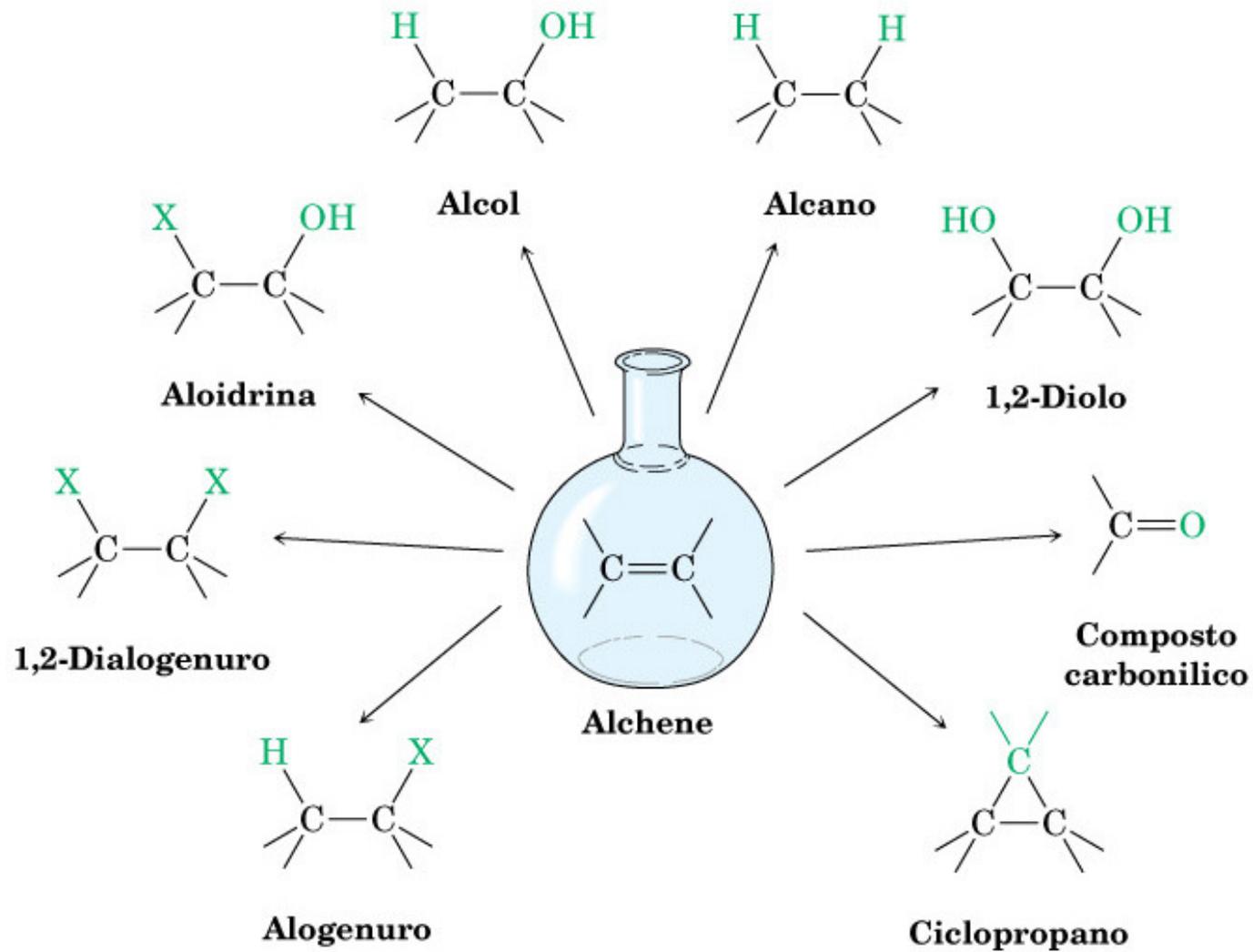
1°: Un gruppo alchilico che dona elettroni



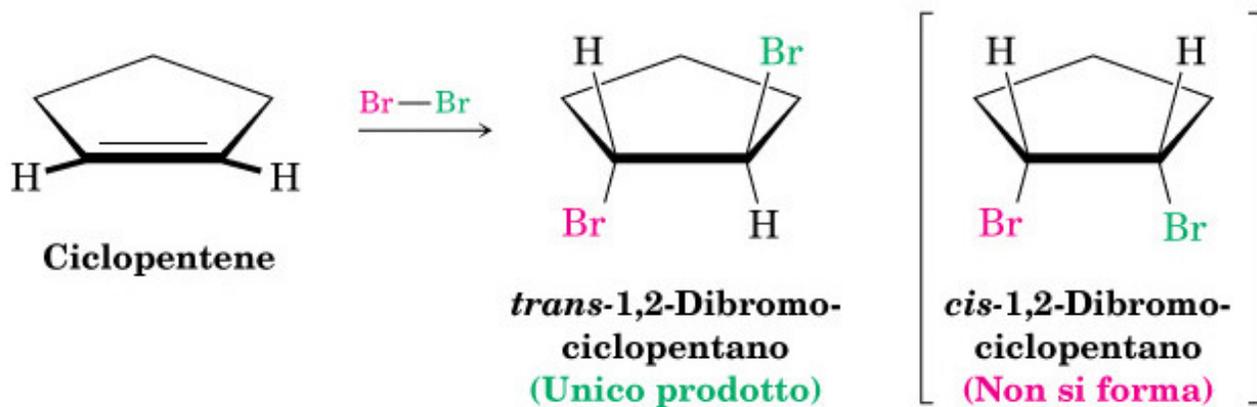
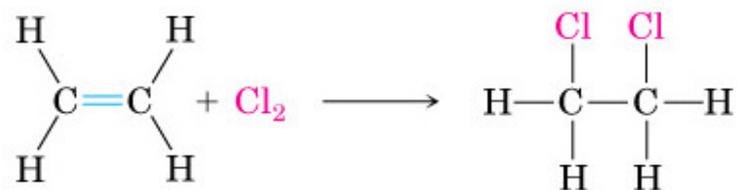
Metilico: nessun gruppo alchilico che dona elettroni



Stabilizzazione del carbocatione etilico CH_3CH_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.



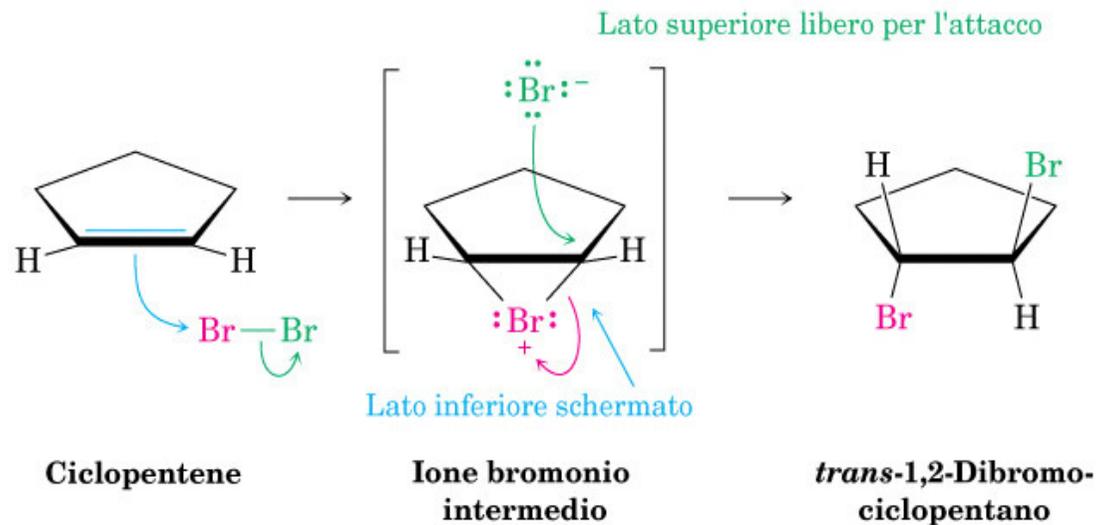
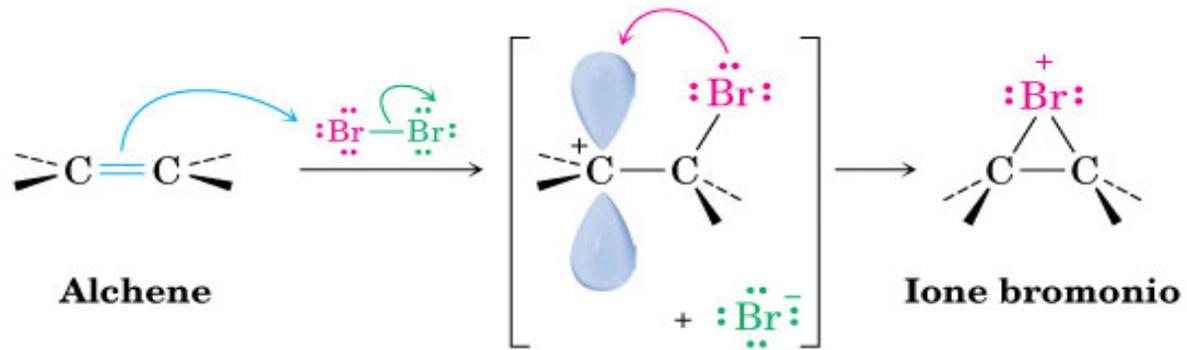
Addizione di alogeni



reazione stereoselettiva

Alcheni: addizioni elettrofile

Formazione di uno ione bromonio intermedio mediante reazione di Br_2 con un alchene. Il risultato globale è l'addizione elettrofila di Br^+ all'alchene.



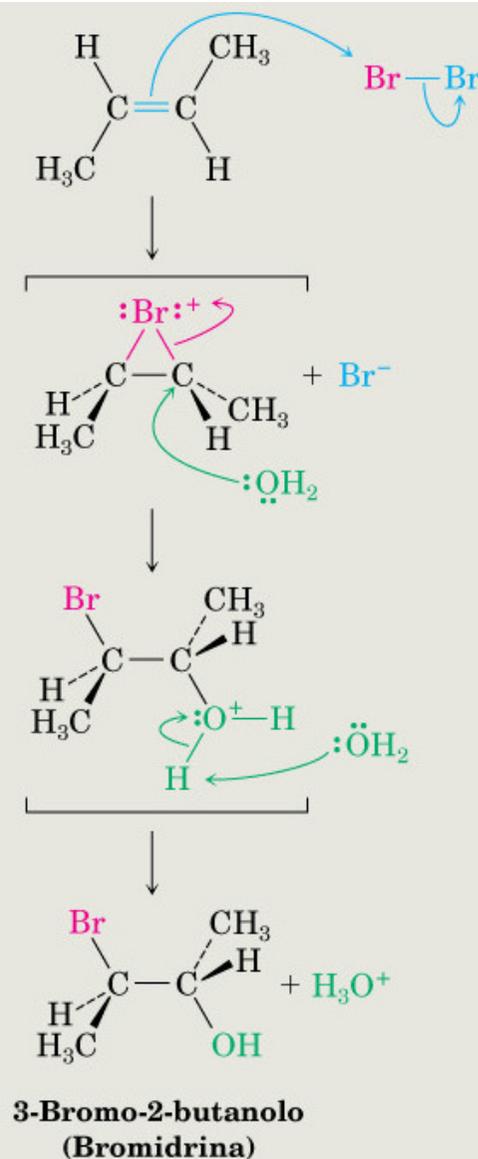
Formazione di aloidrine

Formazione di bromidrina mediante reazione di un alchene con Br_2 in presenza di acqua. L'acqua si comporta da nucleofilo e reagisce con lo ione bromonio intermedio.

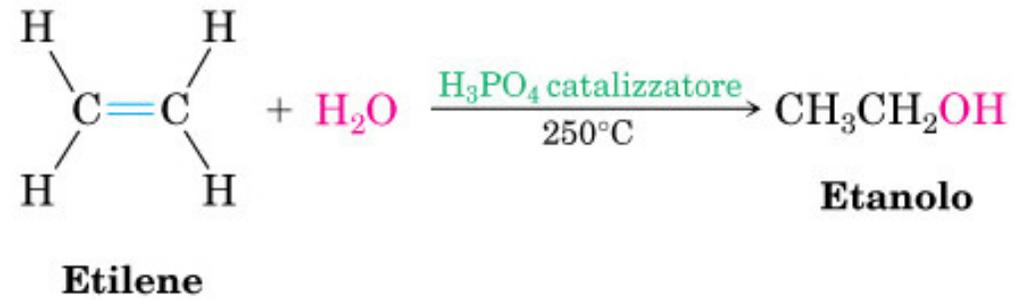
La reazione dell'alchene con Br_2 produce uno ione bromonio intermedio.

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.

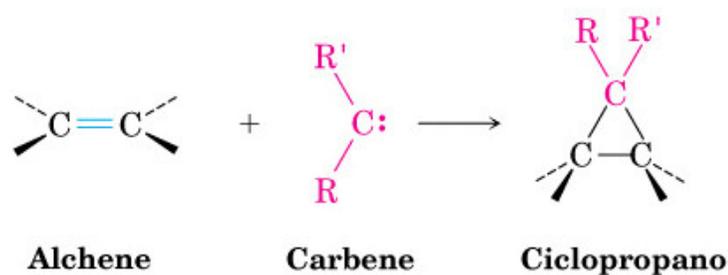
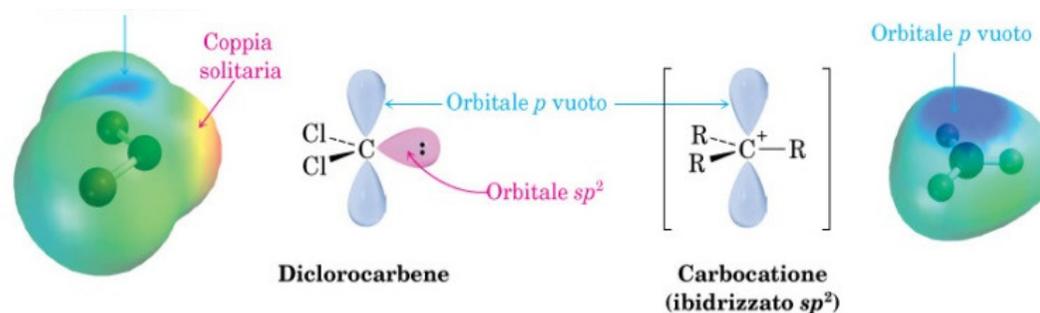
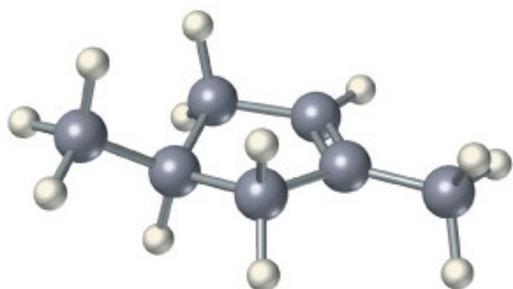
La perdita di un protone (H^+) dall'ossigeno produce infine H_3O^+ e il prodotto dell'addizione neutro bromidrina.



Idratazione

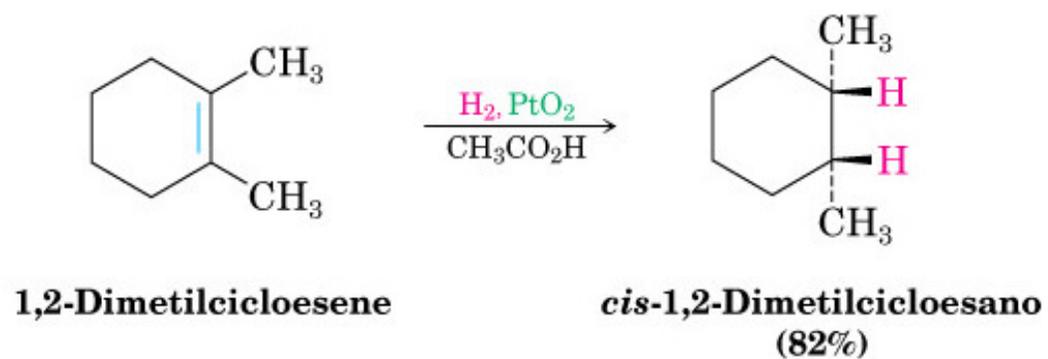
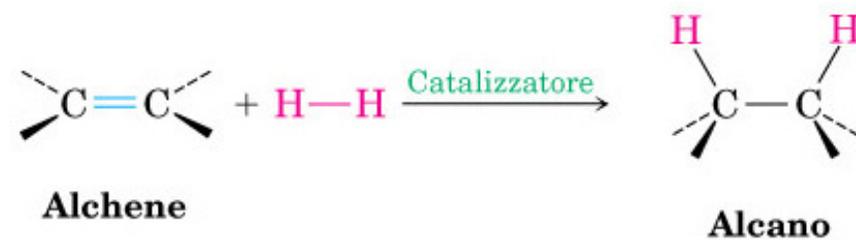


Addizione di carbene

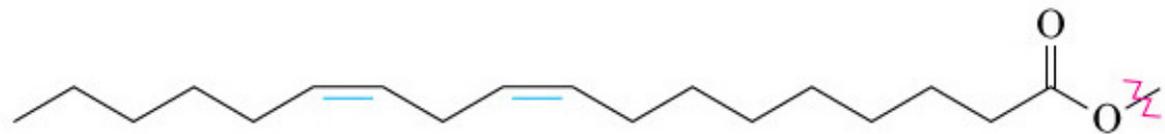


Struttura del diclorocarbene. Le mappe di potenziale elettrostatico mostrano come la regione positiva (blu) coincida con l'orbitale vuoto p sia nel diclorocarbene sia nel carbocatione (CH_3^+). La regione negativa (rossa) nella mappa del diclorocarbene coincide con la coppia solitaria di elettroni.

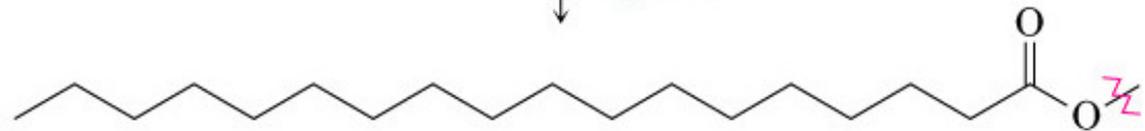
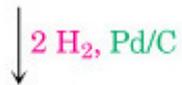
idrogenazione



Stereochimica sin



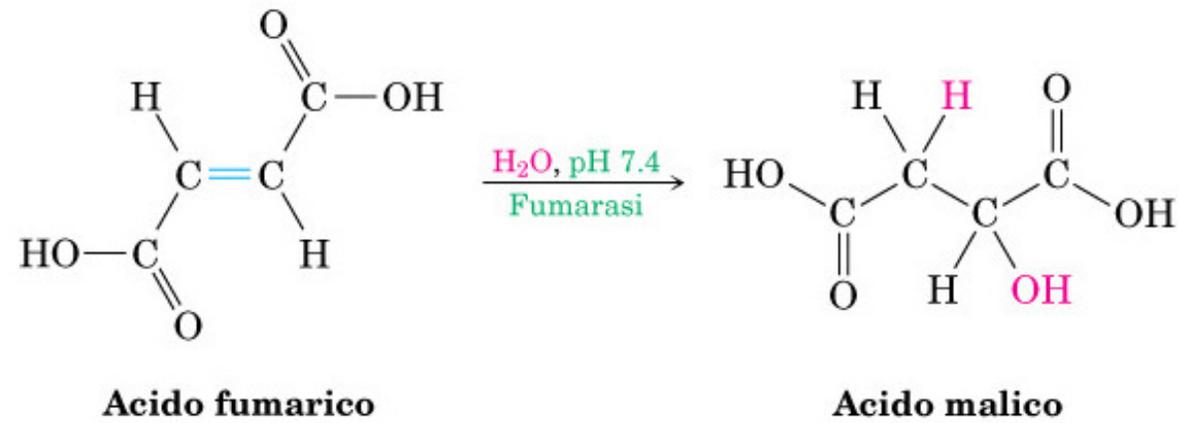
Estere dell'acido linoleico (un costituente dell'olio vegetale)



Estere dell'acido stearico

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

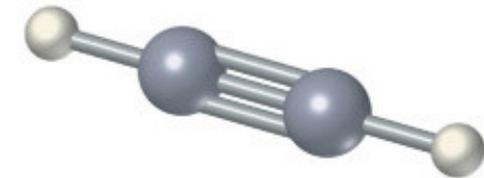
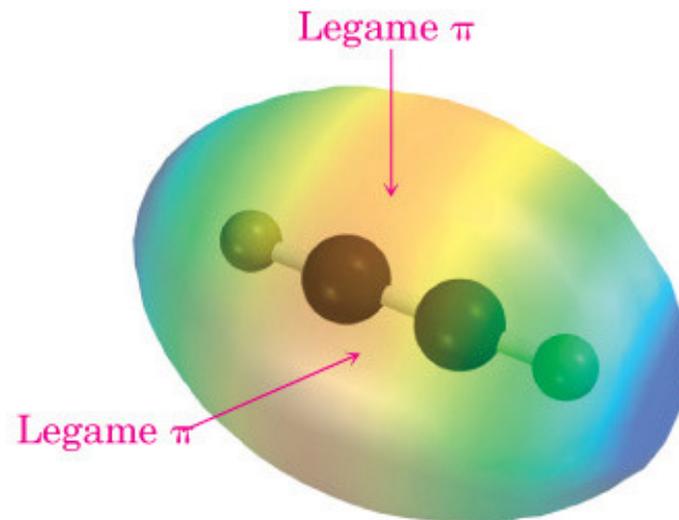
Idratazione con catalisi enzimatica

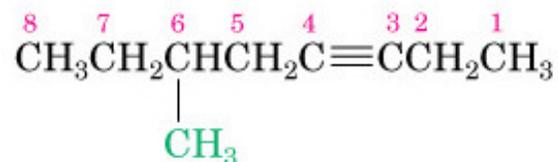


ciclo dell'acido citrico, processo di metabolizzazione degli alimenti

Struttura elettronica

Struttura dell'acetilene, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Gli angoli di legame $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ sono di 180° , e la lunghezza di legame $\text{C}\equiv\text{C}$ è di 120 pm. La mappa di potenziale elettrostatico mostra che i legami π creano una fascia negativa (rossa) attorno alla molecola.



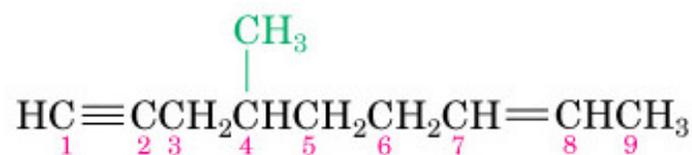


6-Metil-3-ottino

Iniziare la numerazione dall'estremità più vicina al triplo legame.



1-Epten-6-ino



4-Metil-7-nonen-1-ino



Butile
(gruppo alchilico)



1-Butenile
(gruppo vinilico)



1-Butinile
(gruppo alchinilico)

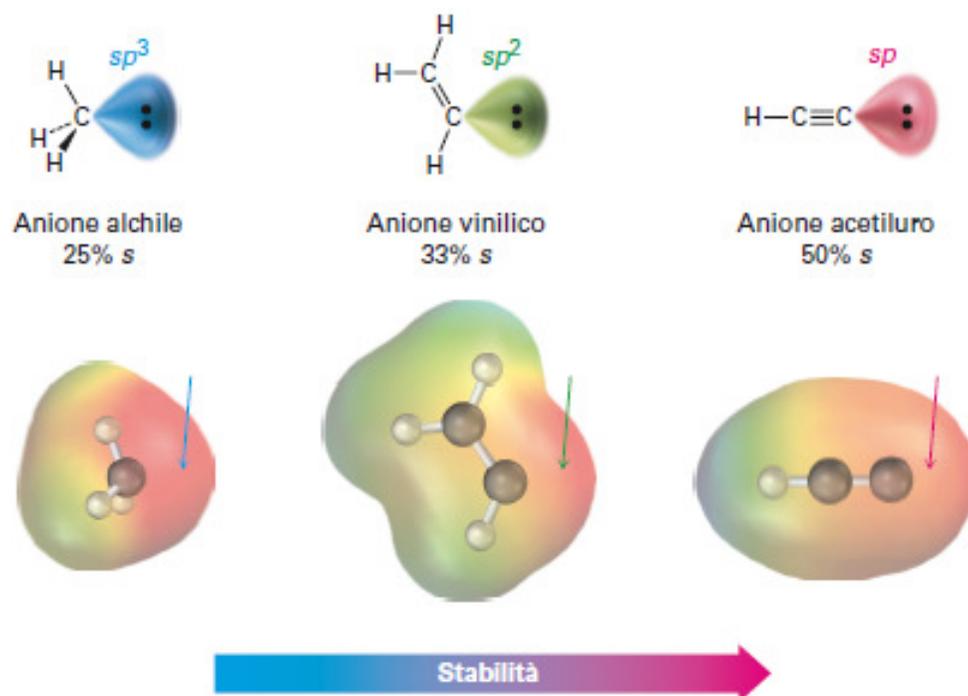
Tabella 9.1 Acidità di semplici idrocarburi

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	CH_4	10^{-60}	60

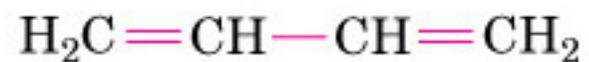
Acido più forte

 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: non semplicemente doppi alcheni



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

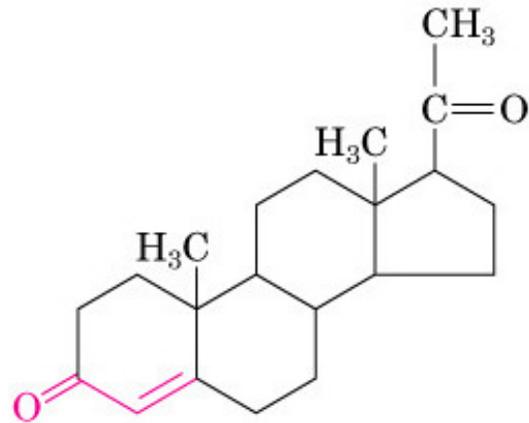


1,4-Pentadiene
(diene non coniugato; legami
doppi e singoli non alternati)

pigmento rosso dei pomodori



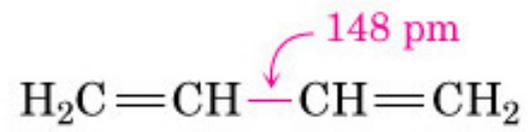
Licopene, un poliene coniugato



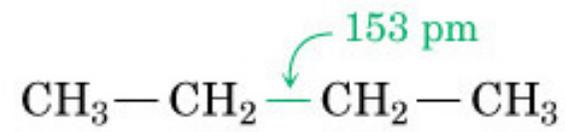
Progesterone, un enone coniugato



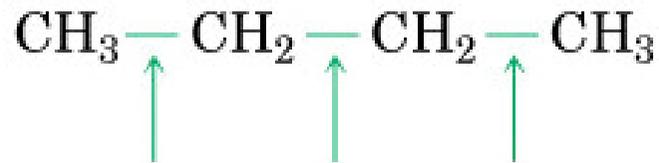
**Benzene,
una molecola coniugata ciclica**



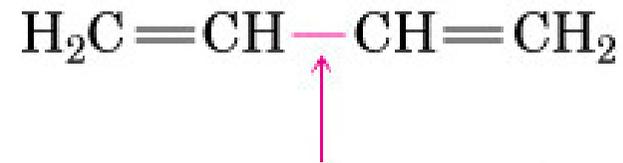
1,3-Butadiene



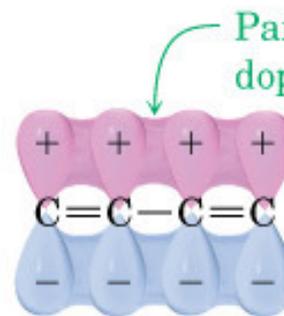
Butano



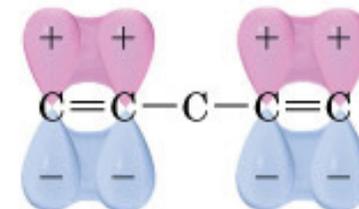
Legami formati per
sovrapposizione
di orbitali sp^3



Legame formato per
sovrapposizione
di orbitali sp^2

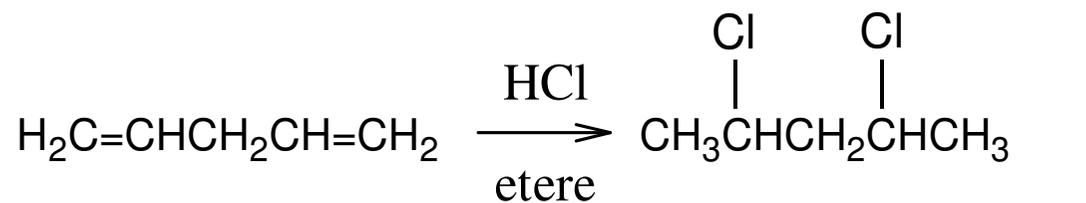


1,3-Butadiene,
diene coniugato



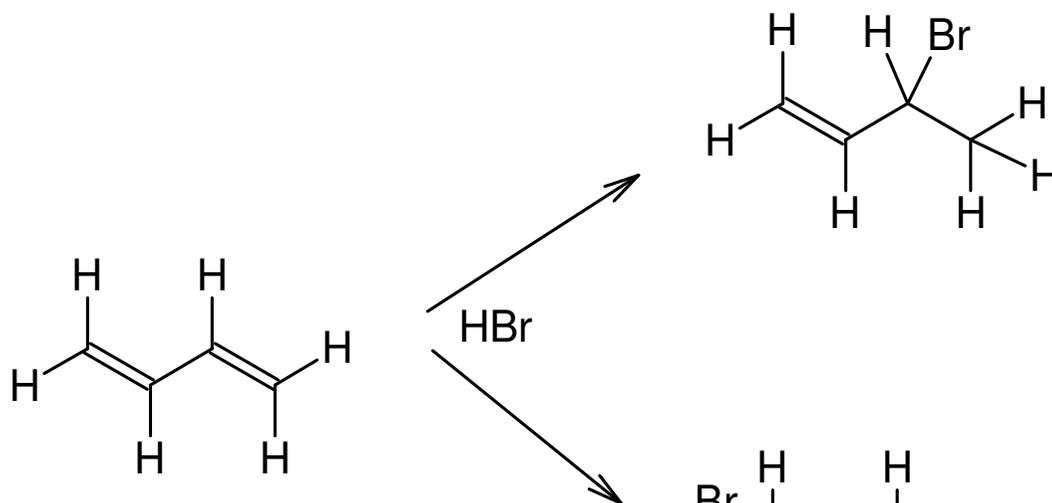
1,4-Pentadiene,
diene non coniugato

Dieni coniugati: addizioni elettrofile



1,4-pentadiene
(non coniugato)

2,4-dicloropentano

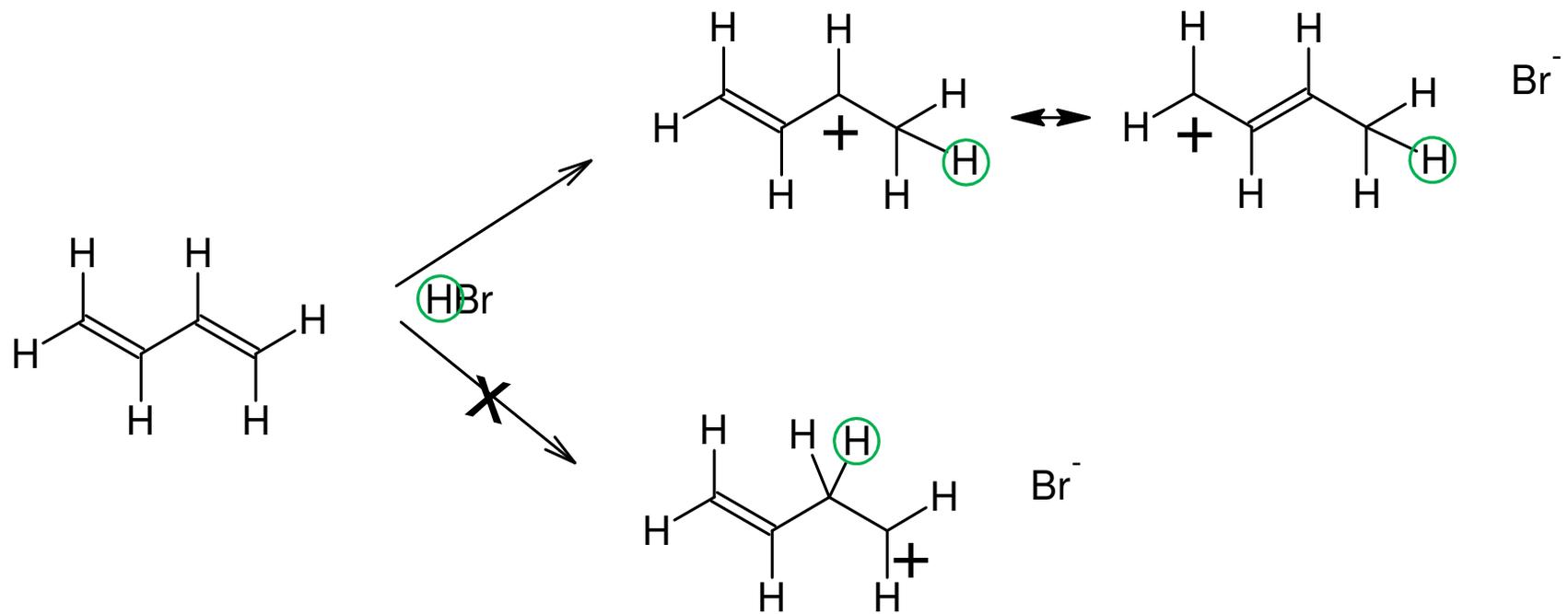


1,3-butadiene
(coniugato)

3-bromo-1-butene
(71%, addizione 1,2)

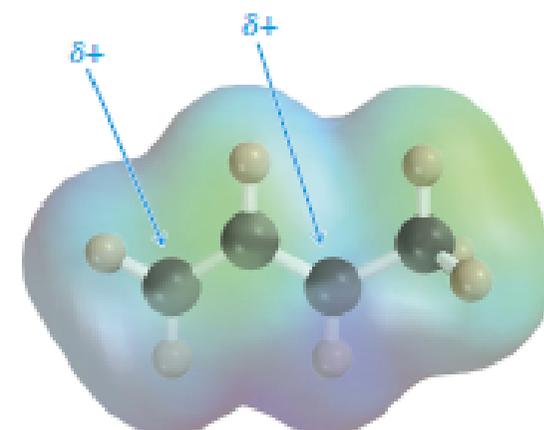
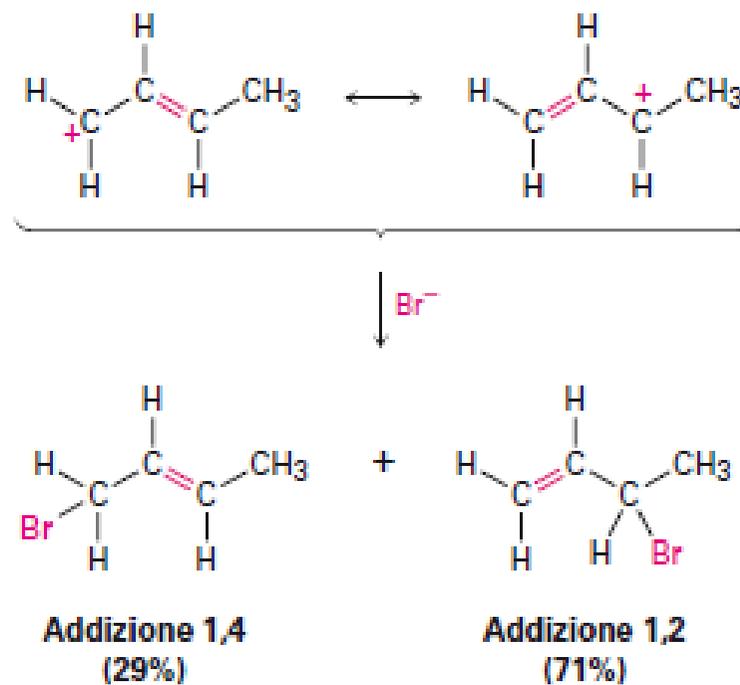
1-bromo-2-butene
(29%, addizione 1,4)

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.



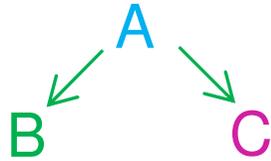
0 °C

40 °C

85%

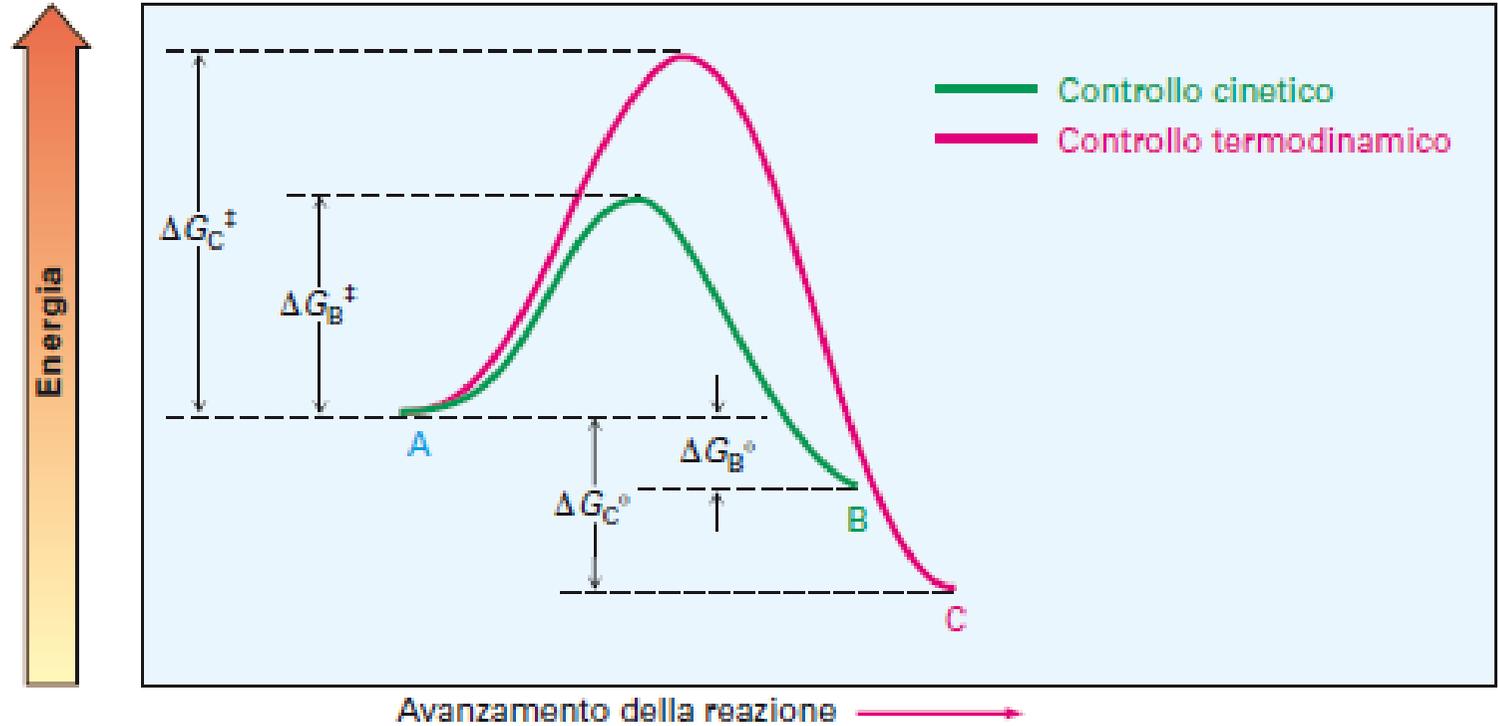
15%

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

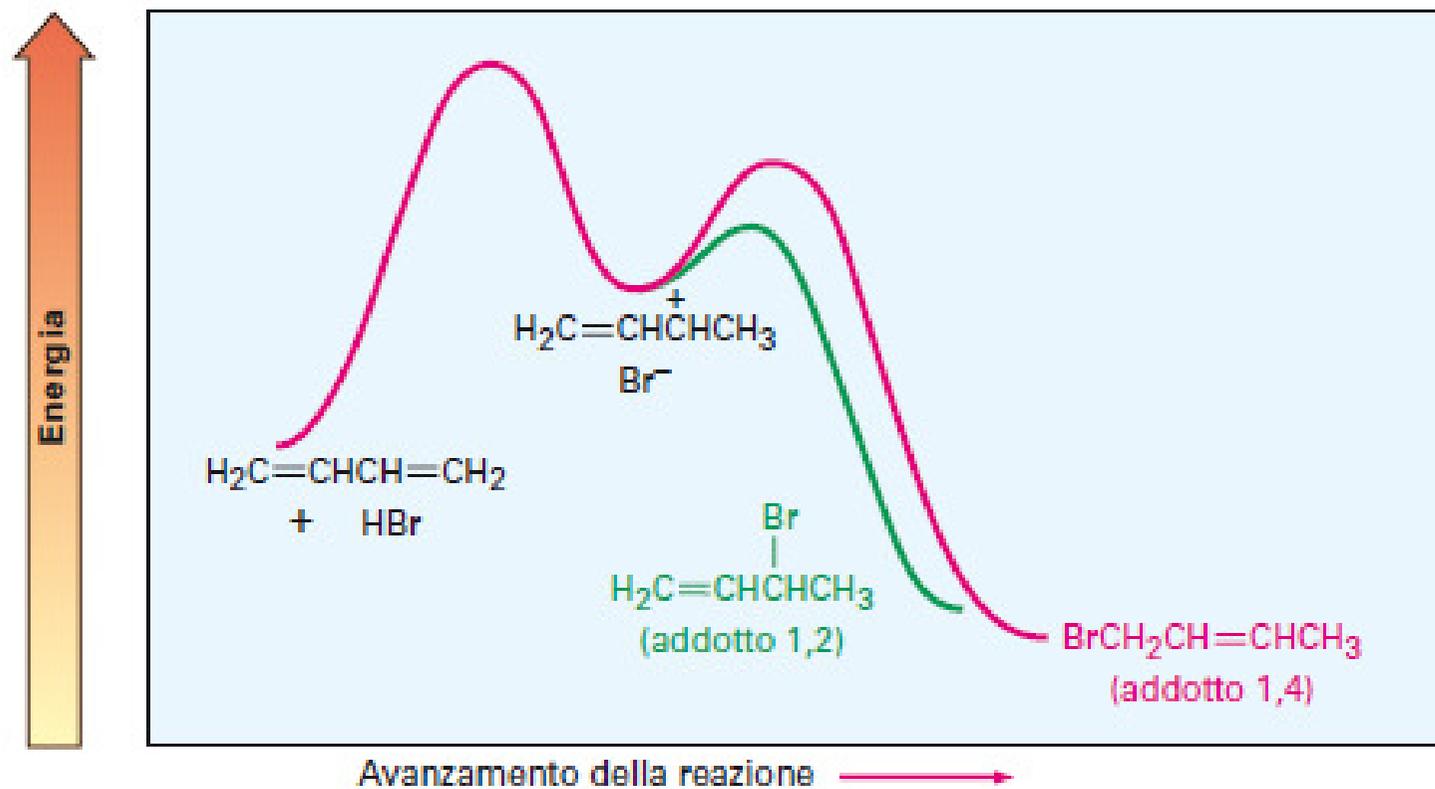
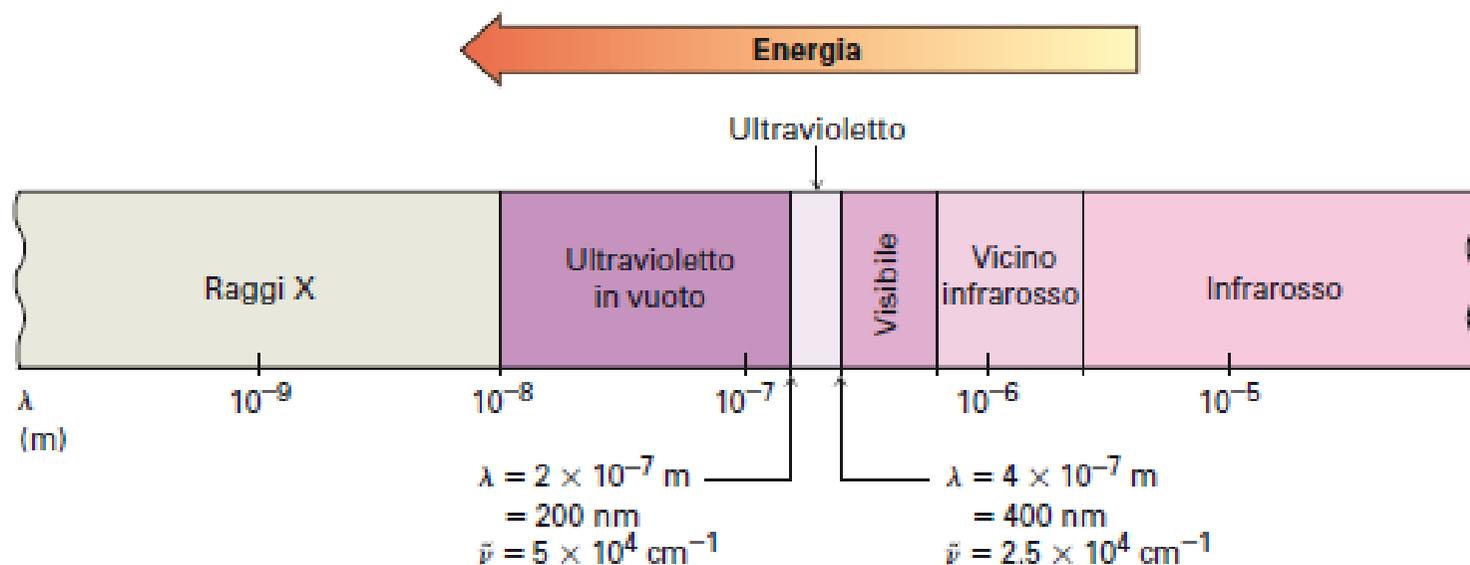


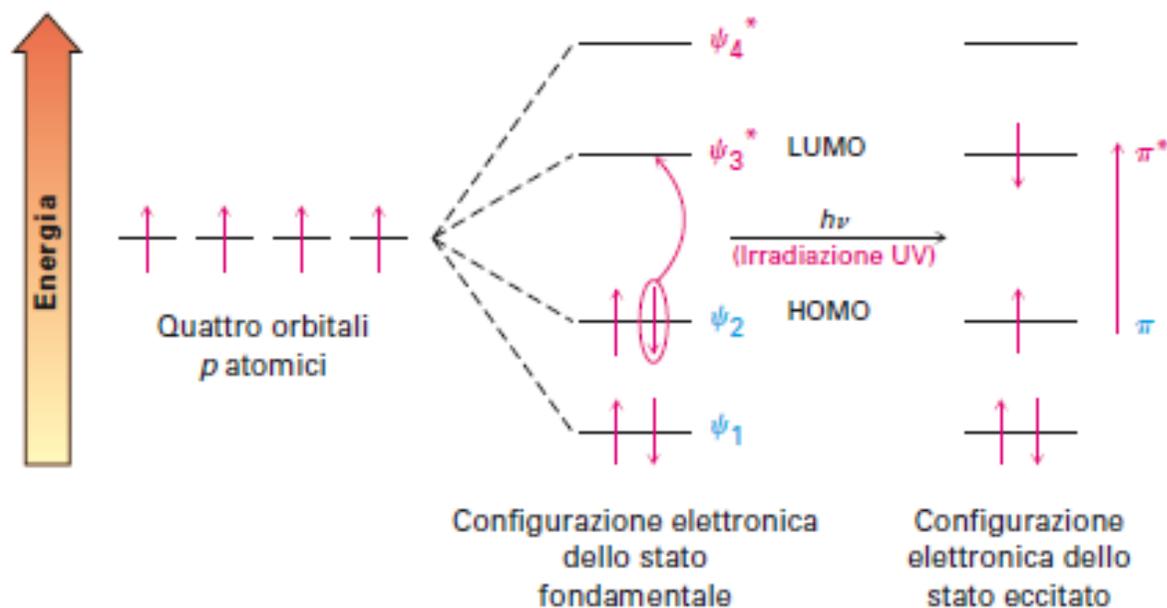
Diagramma dell'energia per l'addizione elettrofila di HBr all'1,3-butadiene. L'addotto 1,2 è il prodotto cinetico perché si forma più velocemente, mentre l'addotto 1,4 è il prodotto termodinamico perché è più stabile.

Dieni coniugati: assorbimento UV

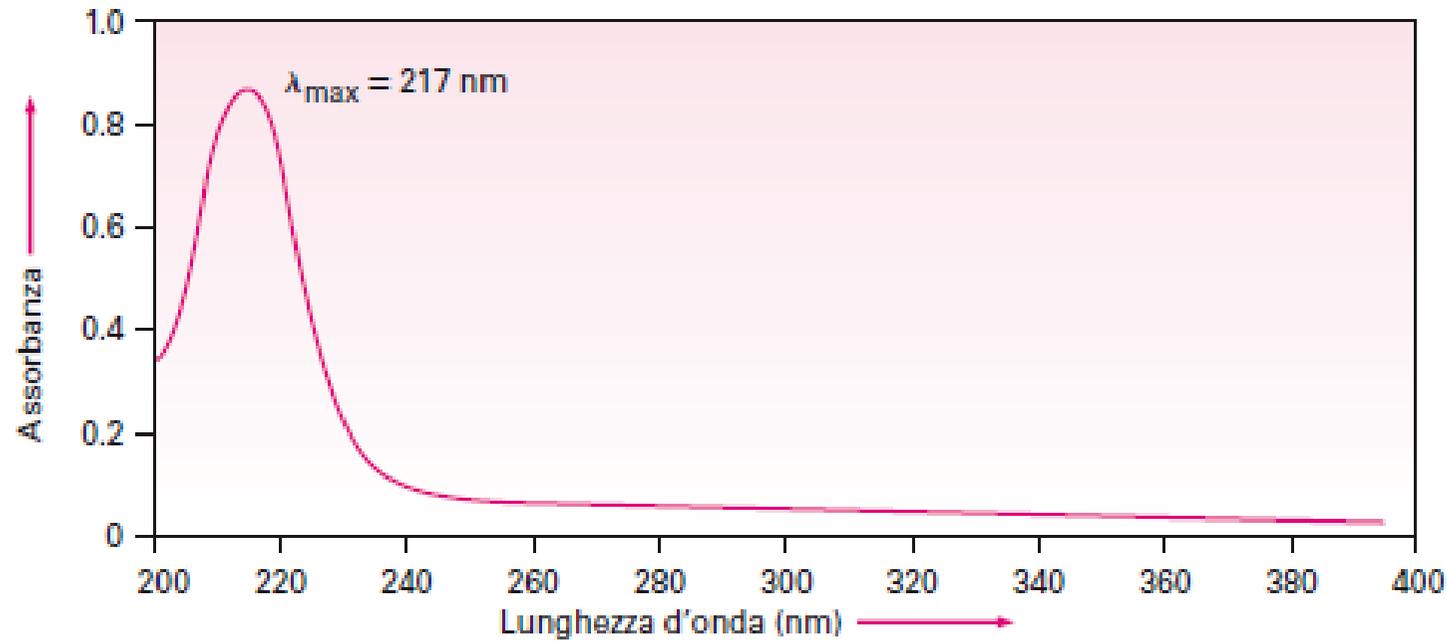


Regione ultravioletta (UV) dello spettro elettromagnetico.

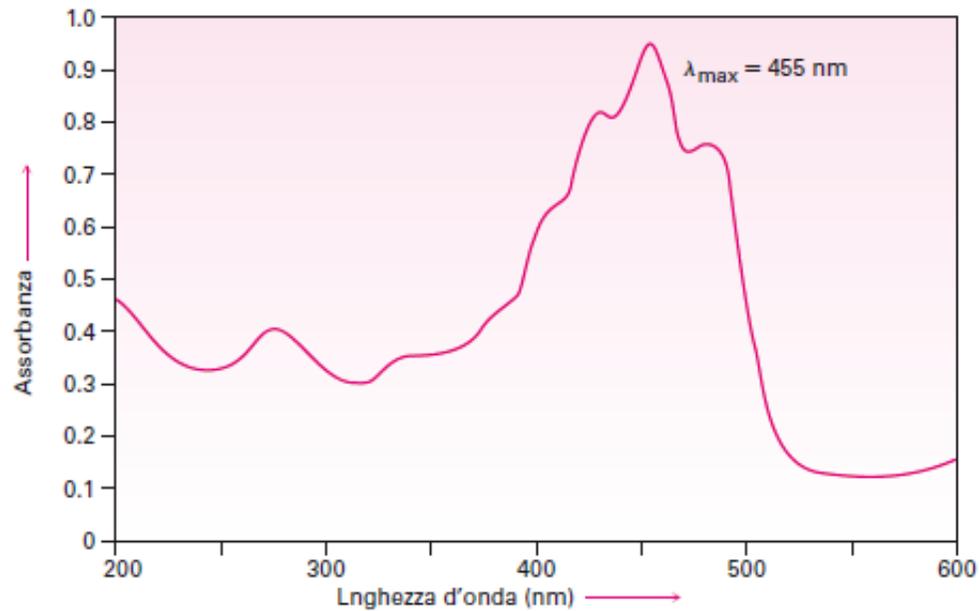
L'eccitazione ultravioletta dell'1,3-butadiene dà luogo alla promozione di un elettrone dall'orbitale molecolare occupato a più alta energia ψ_2 (HOMO) all'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia ψ_3^* (LUMO).



Dieni coniugati: assorbimento UV



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



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