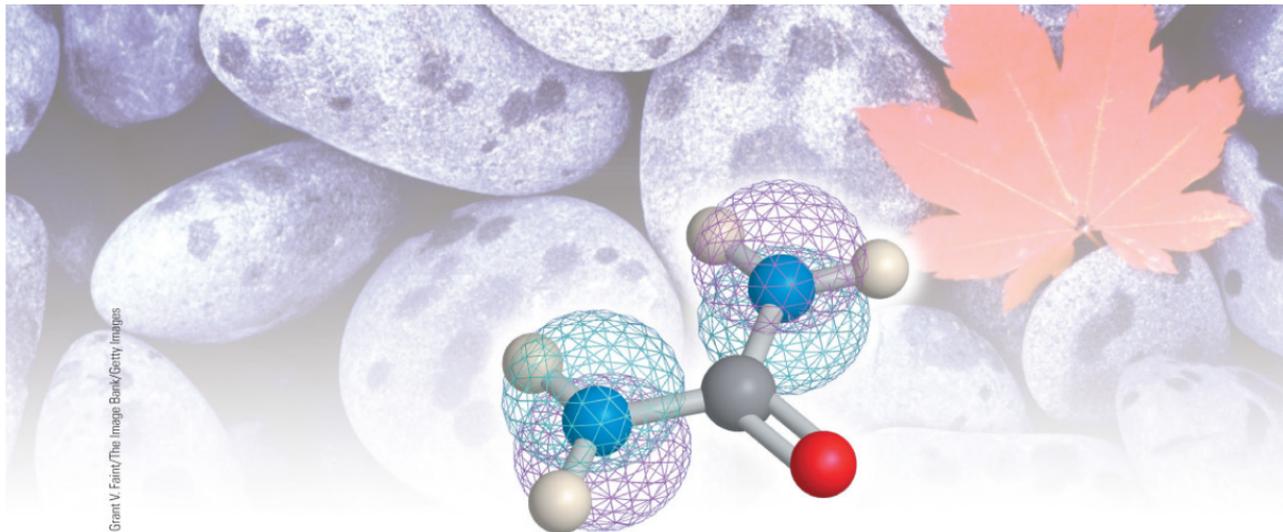


# Alcheni: struttura e reattività

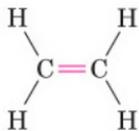


## Alcheni

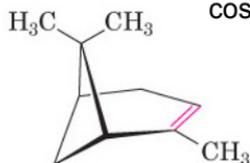
Gli alcheni sono detti anche olefine e sono idrocarburi insaturi  $C_nH_{2n}$

Alcheni in biologia

ormone delle piante  
che induce la maturazione dei frutti



**Etilene**



**$\alpha$ -Pinene**

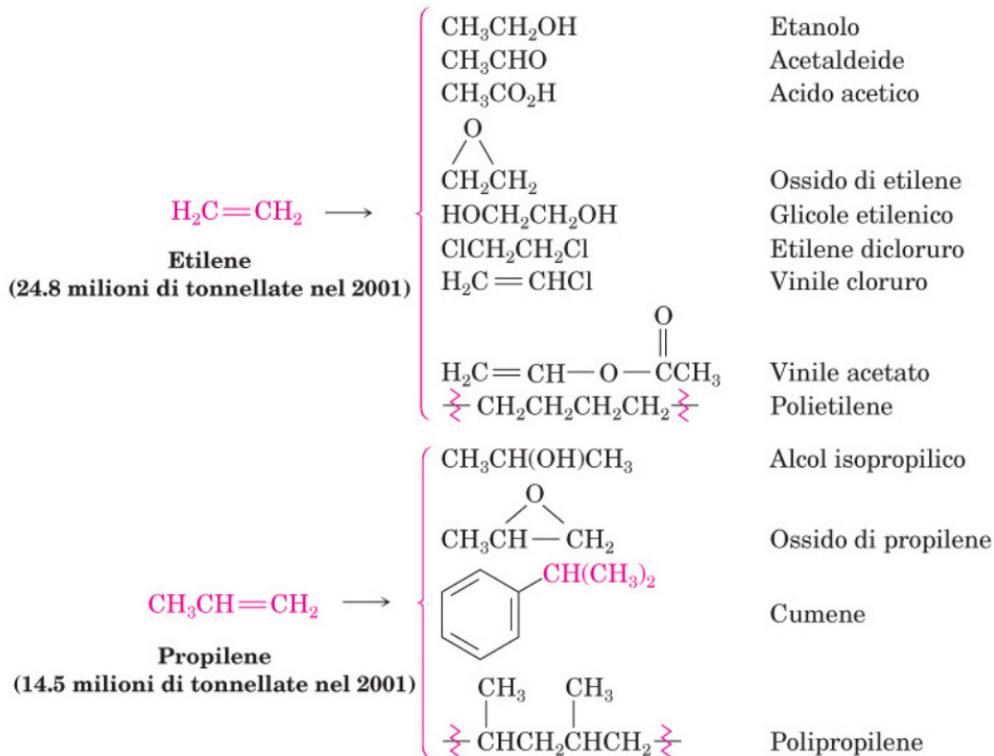
costituente principale della trementina



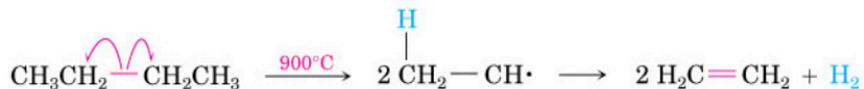
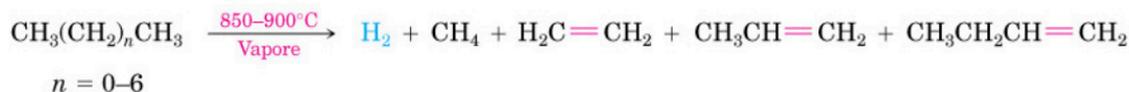
**$\beta$ -Carotene**

(pigmento arancione e precursore della vitamina A)

## Composti derivati industrialmente da etilene e propilene



Preparazione per cracking termico (pirolisi)

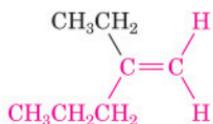


meccanismo di tipo radicalico,

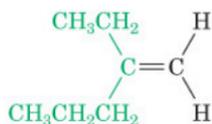
reazione endotermica: sfavorita entalpicamente (si rompono legami forti C-C)

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

## Denominare l' idrocarburo di partenza

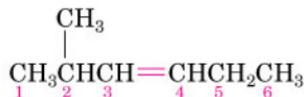


Denominato come un *pentene* **NON**



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

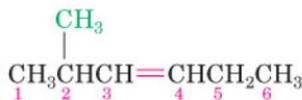
## Numerare gli atomi di carbonio della catena



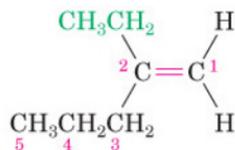
## Scrivere il nome completo



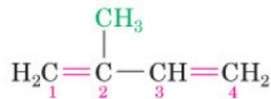
**2-Esene**



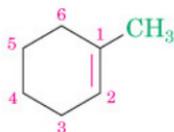
**2-Metil-3-esene**



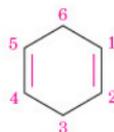
**2-Etil-1-pentene**



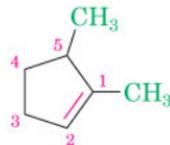
**2-Metil-1,3-butadiene**



**1-Metilcicloesene**



**1,4-Cicloesadiene**



**1,5-Dimetilciclopentene**



**Gruppo metilenico**



**Gruppo vinilico**

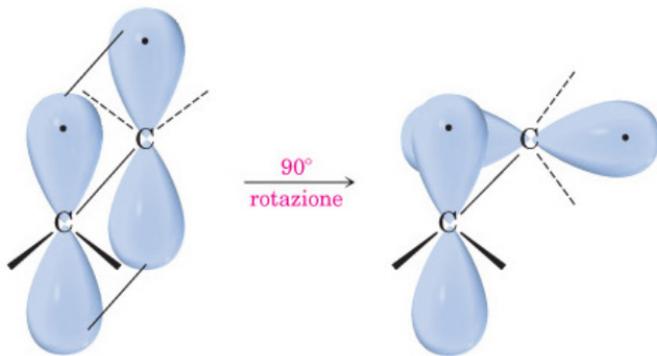


**Gruppo alilico**

## Struttura elettronica

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

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



**Legame  $\pi$**   
(gli orbitali  $p$  sono paralleli)

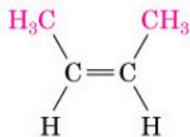
**Rottura del legame  $\pi$**   
(gli orbitali  $p$  sono perpendicolari)

## Isomeria cis e trans

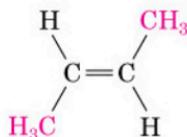
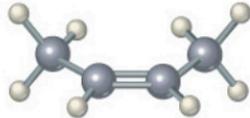
conseguenza della mancanza di rotazione libera

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

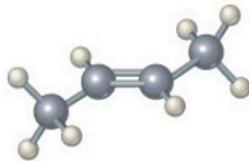
analogia con cicloalcani



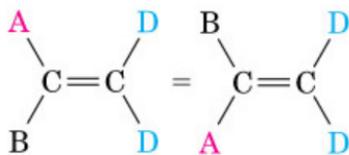
*cis*-2-Butene



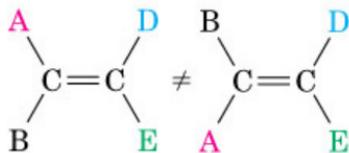
*trans*-2-Butene



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.

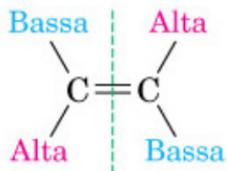


Questi due composti sono identici;  
non si tratta di isomeri cis-trans.

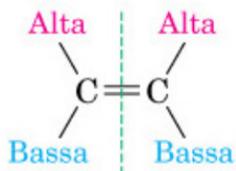


Questi due composti non sono identici;  
si tratta di isomeri cis-trans.

## Isomeria: sistema E,Z



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



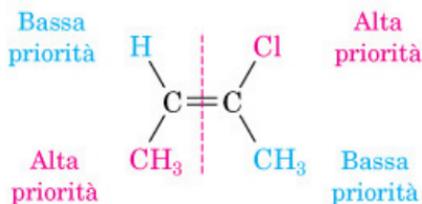
Doppio legame *Z*  
(I gruppi a priorità più alta  
si trovano sullo **stesso** lato.)

Regole di sequenza:

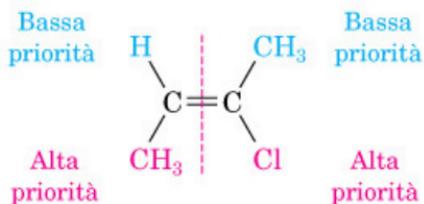
si assegna la priorità in base al numero atomico



Per esempio:

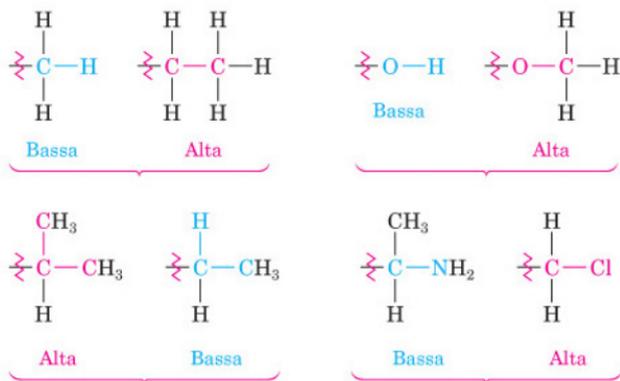


(a) *(E)*-2-Cloro-2-butene

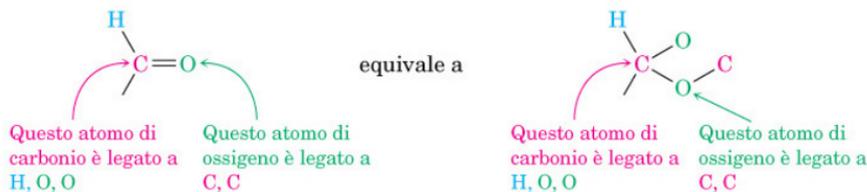


(b) *(Z)*-2-Cloro-2-butene

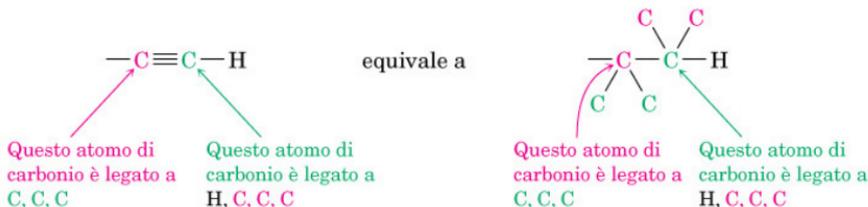
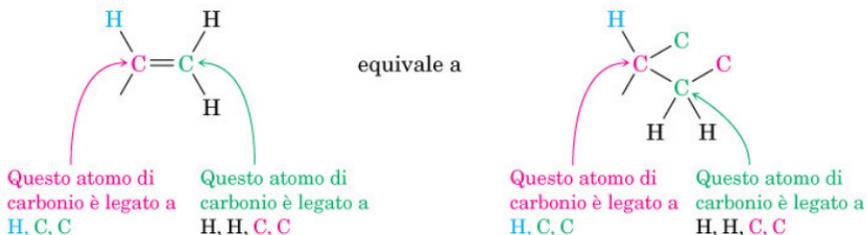
Se non si può assegnare la priorità dall' esame dei primi atomi dei sostituenti, si passa all' esame di quelli collocati nella seconda, terza o quarta posizione

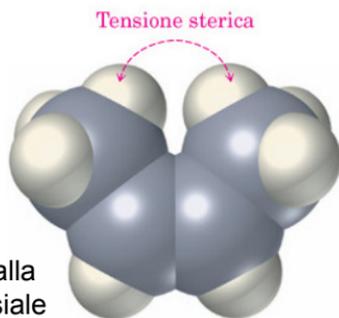
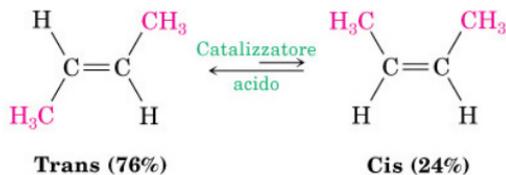


Gli atomi legati attraverso legami multipli sono equivalenti allo stesso numero di atomi legati attraverso legami singoli

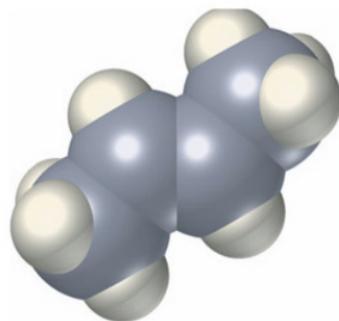


Come ulteriori esempi, le seguenti coppie sono equivalenti.



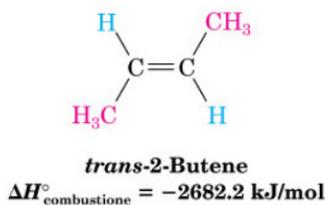


*cis*-2-Butene

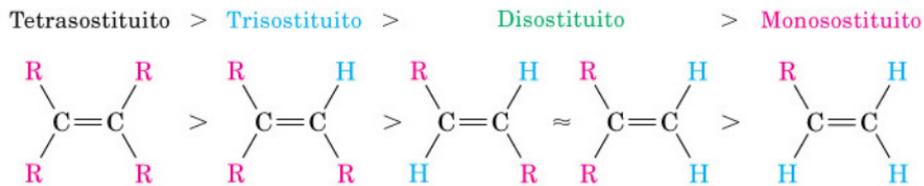


*trans*-2-Butene

Analoga tensione alla conformazione assiale nel metilcicloesano

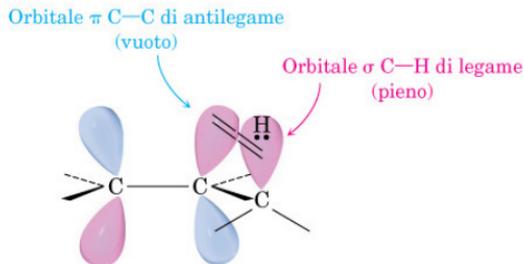


La stabilità aumenta con la sostituzione

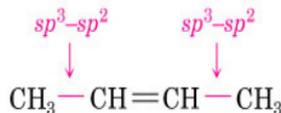


## Motivi della maggiore stabilità dovuta alla maggiore sostituzione

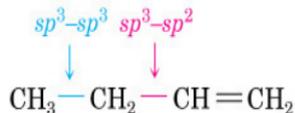
L'iperconiugazione è una interazione stabilizzante tra un orbitale p vuoto ed un orbitale s pieno di un legame C-H adiacente.



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



**2-Butene**  
(più stabile)

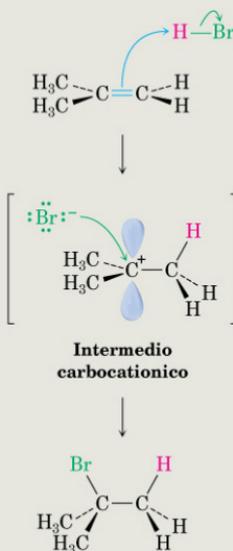


**1-Butene**  
(meno stabile)

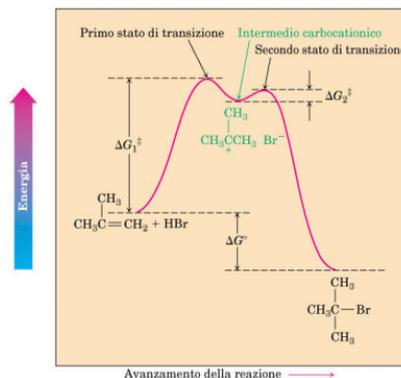
## Addizione elettrofila di acidi alogenidrici

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

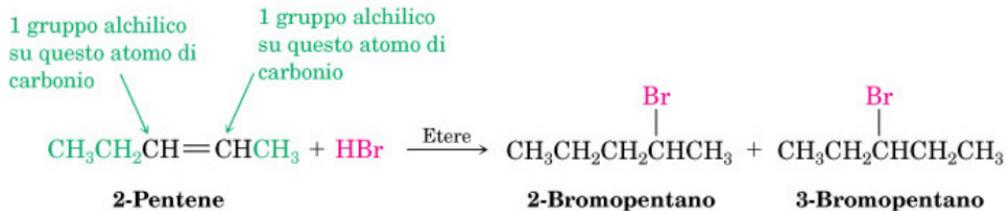
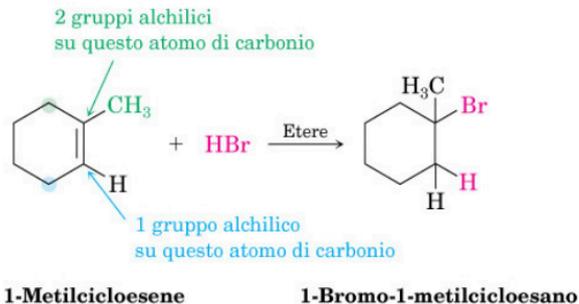
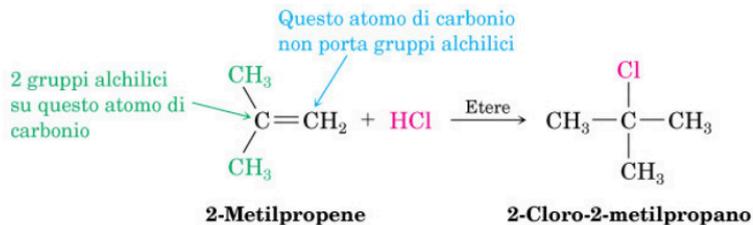
L'elettrofilo HBr viene attaccato dagli elettroni  $\pi$  del doppio legame, con conseguente formazione di un nuovo legame  $\sigma$  C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica + ed un orbitale  $p$  vacante.



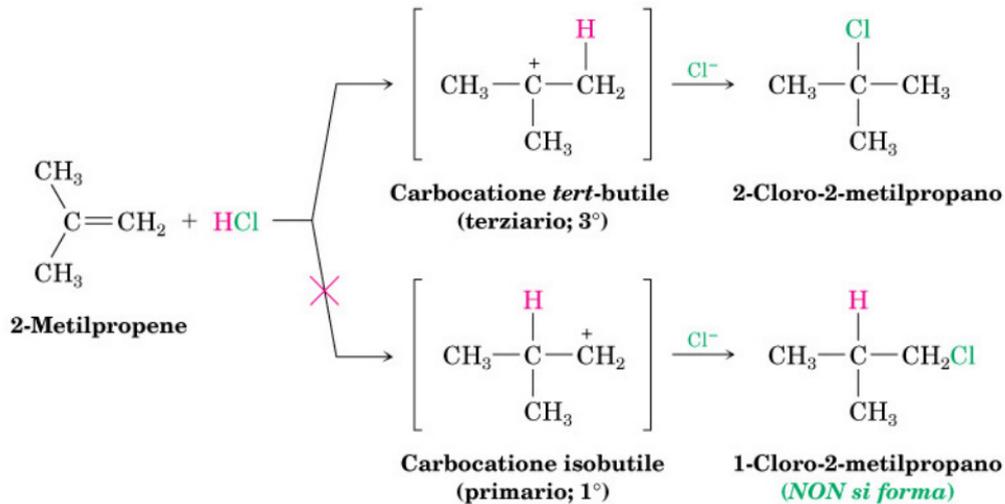
Lo ione  $\text{Br}^-$  dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente, formando un legame  $\sigma$  C—Br e fornendo il prodotto neutro di addizione.

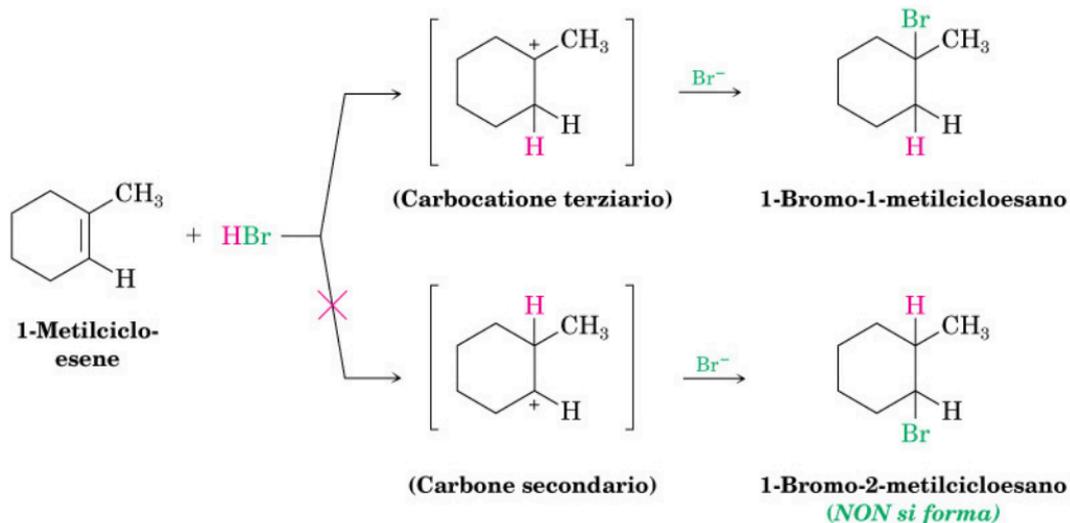


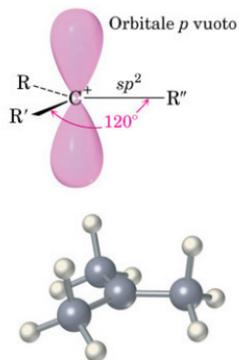




## regola di Markovnikov







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 ( $1^\circ$ )



Secondario ( $2^\circ$ )



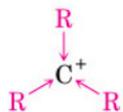
Terziario ( $3^\circ$ )

Meno stabile

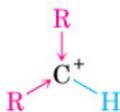
Stabilità

Più stabile

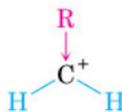
Motivi di stabilizzazione dei carbocationi: **effetto induttivo**



**3°: Tre gruppi alchilici che donano elettroni**



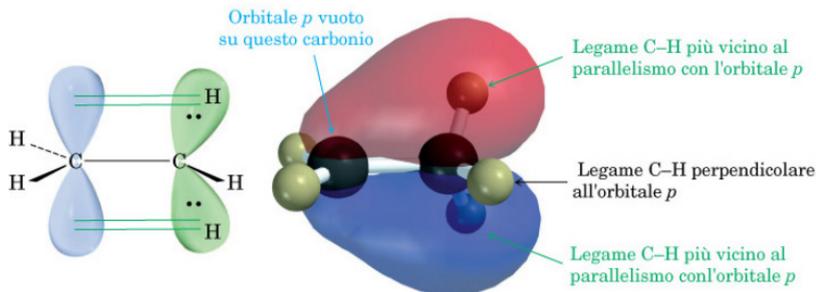
**2°: Due gruppi alchilici che donano elettroni**



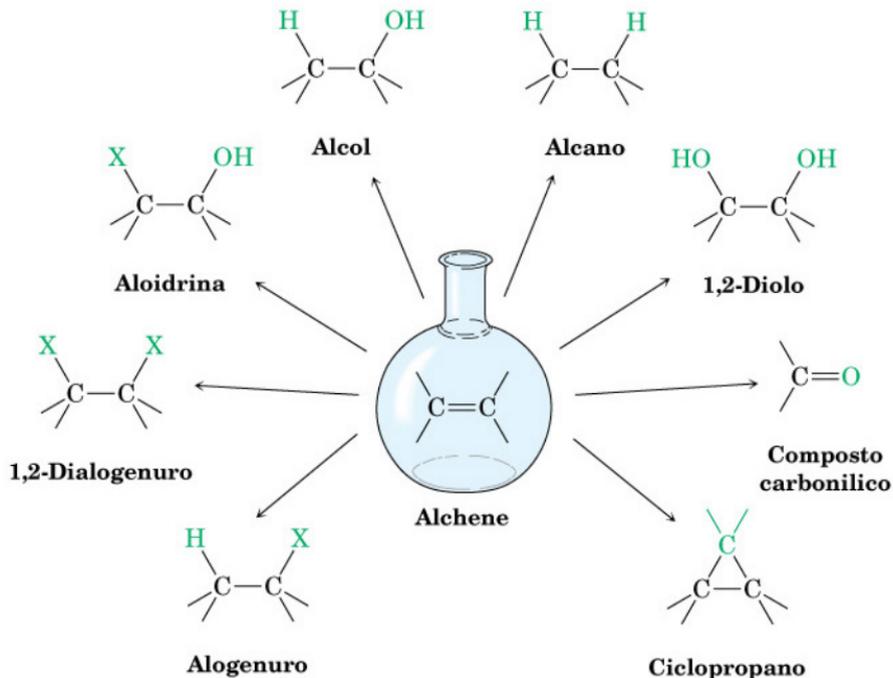
**1°: Un gruppo alchilico che dona elettroni**



**Metilico: nessun gruppo alchilico che dona elettroni**

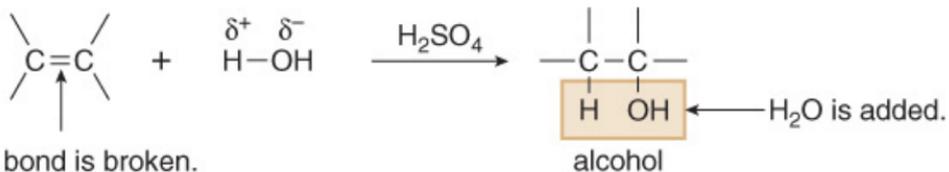


Stabilizzazione del carbocatione etilico  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$ , per **iperconiugazione**. L'interazione degli orbitali s C-H con l'orbitale p vuoto del carbocatione stabilizza il catione e ne abbassa l'energia. L'orbitale molecolare mostra che soltanto i due legami C-H che sono quasi paralleli 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.



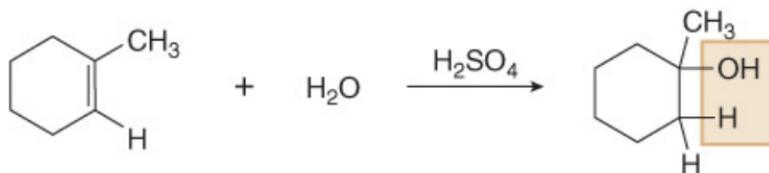
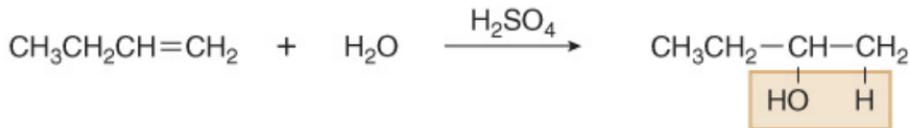
## Idratazione—Addizione Elettrofila di Acqua

- L'idratazione è l'addizione di acqua a un alchene con formazione di un alcol.

Hydration—  
General reaction

This  $\pi$  bond is broken.

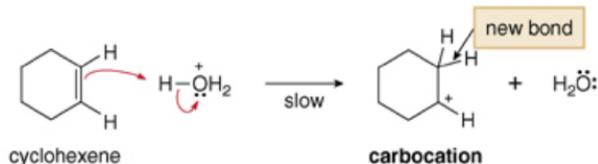
## Examples



## Idratazione—Addizione Elettrofila di Acqua

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

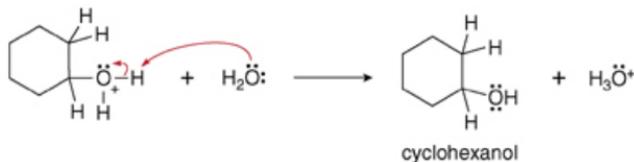

**Mechanism 10.2** Electrophilic Addition of H<sub>2</sub>O to an Alkene—Hydration

**Step [1]** Addition of the electrophile (H<sup>+</sup>) to the π bond


- The π bond attacks H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, thus forming a new C–H bond while breaking the H–O bond. Because the remaining carbon atom of the original double bond is left with only six electrons, a **carbocation** intermediate is formed. This step is **rate-determining** because two bonds are broken but only one bond is formed.

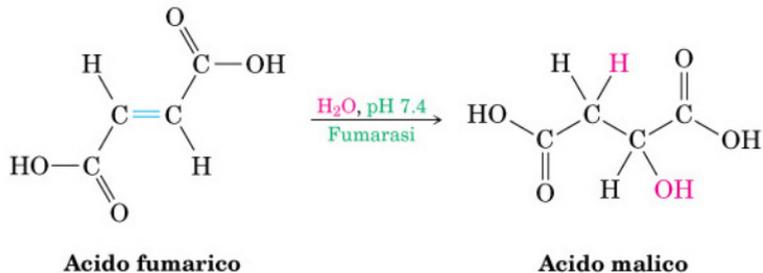
**Step [2]** Nucleophilic attack of H<sub>2</sub>O


- Nucleophilic attack of H<sub>2</sub>O** on the carbocation forms the new C–O bond.

**Step [3]** Loss of a proton


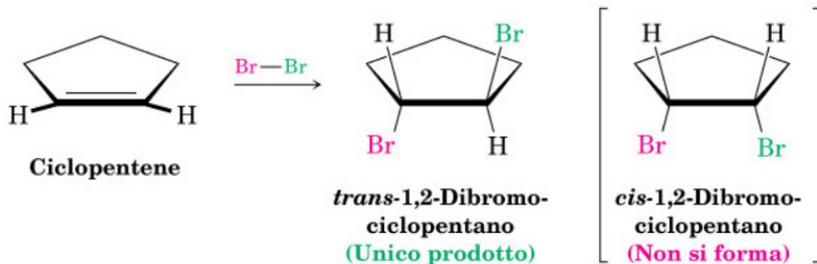
- Removal of a proton with a base (H<sub>2</sub>O) forms a neutral alcohol. Because the acid used in Step [1] is regenerated in Step [3], hydration is **acid-catalyzed**.

## Idratazione con catalisi enzimatica



ciclo dell'acido citrico, processo di metabolizzazione degli alimenti

## Addizione di alogeni

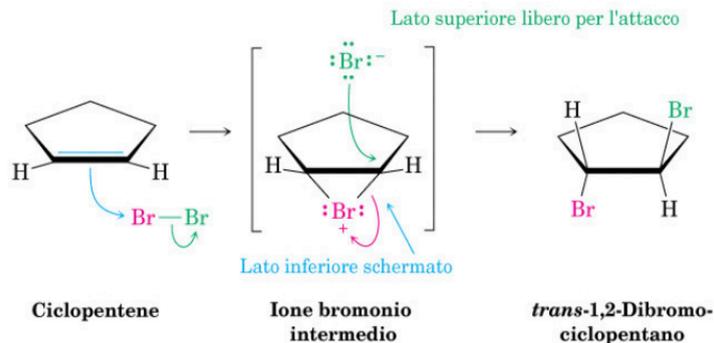
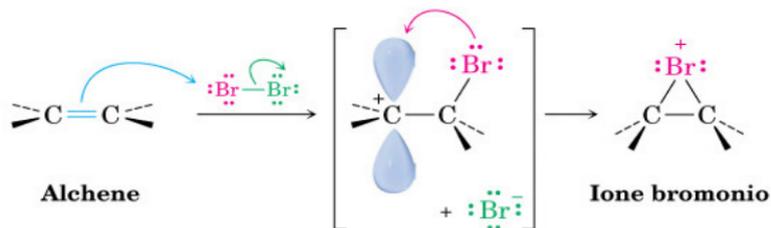


**reazione stereospecifica**

- Gli alogeni sono polarizzabili.
- Il doppio legame elettron-ricco induce un dipolo in una molecola di alogeno adiacente, rendendo uno degli atomi di alogeno elettron-deficiente e l'altro elettron-ricco ( $\text{X}\delta^+-\text{X}\delta^-$ ).

## 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.



L'addizione di  $\text{Br}_2$  al cicloesene è di tipo anti, si formano due enantiomeri trans. Questo suggerisce che i carbocationi non sono degli intermedi delle alogenazioni.

- Alcheni cis e trans forniscono differenti stereoisomeri.
- Alogenazione degli alcheni: **Reazione stereospecifica**
- Ognuno dei due specifici stereoisomeri del materiale di partenza fornisce un determinato stereoisomero del prodotto.

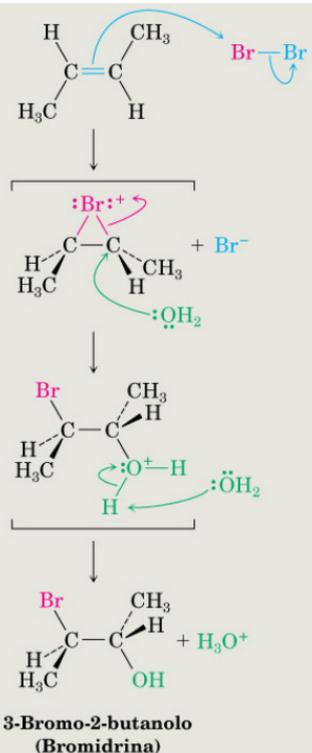
## Formazione di aloidrine

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.

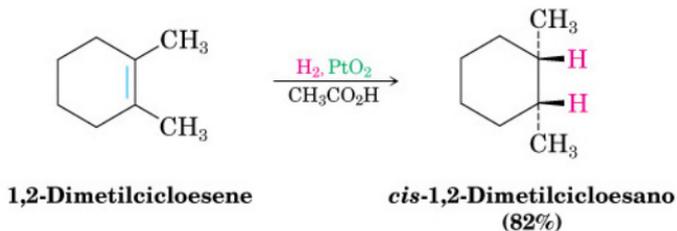
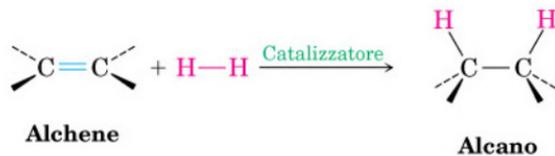
La reazione dell'alchene con  $\text{Br}_2$  produce uno ione bromonio intermedio.

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.

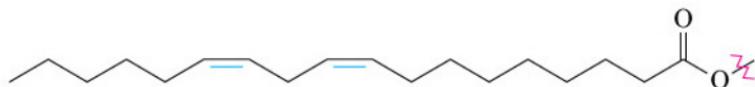
La perdita di un protone ( $\text{H}^+$ ) dall'ossigeno produce infine  $\text{H}_3\text{O}^+$  e il prodotto dell'addizione neutro bromidrina.



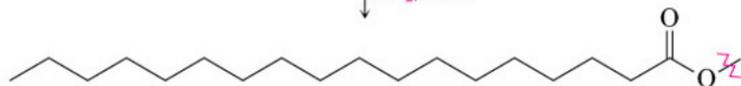
## idrogenazione



Stereochimica sin



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



**Estere dell'acido stearico**

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

Dieni coniugati: non semplicemente doppi alcheni

La coniugazione si ha ogni volta che orbitali p sono collocati su tre o più atomi adiacenti

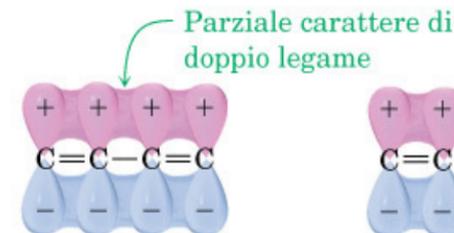


**1,3-Butadiene**  
(diene coniugato; legami  
doppi e singoli alternati)

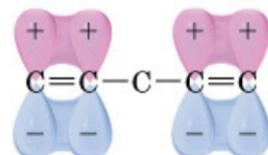


**1,4-Pentadiene**  
(diene non coniugato; legami  
doppi e singoli non alternati)

## Dieni coniugati



**1,3-Butadiene,**  
diene coniugato



**1,4-Pentadiene,**  
diene non coniugato

Avere tre o più orbitali p su atomi adiacenti permette la sovrapposizione degli orbitali p e la **delocalizzazione** degli elettroni.

- La risonanza fa sì che alcune coppie elettroniche risultino **delocalizzate** su due o più atomi, e questa **delocalizzazione aumenta la stabilità**.
- Una molecola con due o più forme di risonanza viene detta essere **stabilizzata per risonanza**.
- Per 1,3-Butadiene (diene coniugato) possono essere disegnate tre strutture di risonanza, due delle quali comportano separazione di carica.

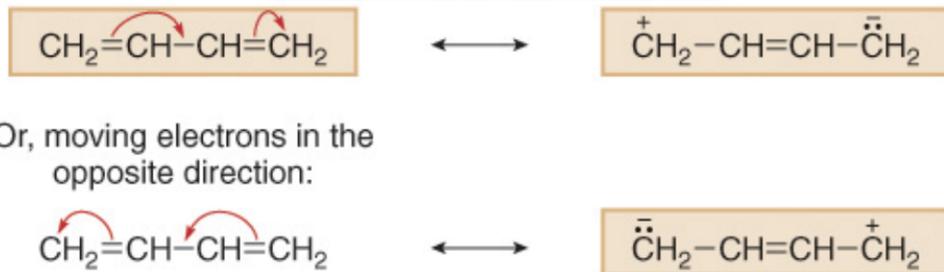
### Three resonance structures for 1,3-butadiene



Or, moving electrons in the opposite direction:



Three resonance structures  
for 1,3-butadiene



Queste strutture sono chiamate **strutture di risonanza** o **forme di risonanza** che hanno la stessa posizione degli atomi, ma diversa disposizione degli elettroni.

- Nessuna struttura di risonanza è un'accurata rappresentazione. La vera struttura è una struttura mista di tutte le forme di risonanza ed è chiamata **ibrido di risonanza**.
- L'ibrido mostra caratteristiche di tutte le strutture

1. **Le strutture di risonanza non sono reali.** Una singola struttura di risonanza non rappresenta in modo adeguato la struttura di una molecola o di uno ione. Ciò vale solo per l'ibrido.
2. **Le strutture di risonanza non sono in equilibrio tra loro.** Non c'è movimento di elettroni da una all'altra.
3. **Le strutture di risonanza non sono isomeri.** Due isomeri differiscono nella disposizione sia di atomi che di elettroni, mentre le strutture di risonanza differiscono solamente nella disposizione degli elettroni.

## Acetate anion



Le due strutture di risonanza differiscono nella collocazione del doppio legame, e della carica.

**Generalizzando si tratta di un sistema “allilico” a tre atomi  $X=Y-Z^*$**

- For any group of three atoms having a double bond  $X=Y$  and an atom  $Z$  that contains a  $p$  orbital with zero, one, or two electrons, two resonance structures are possible:



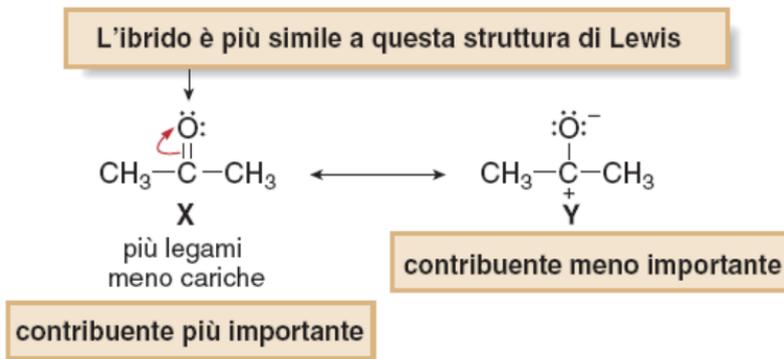
0, 1, or 2 electrons

The asterisk [\*] corresponds to a charge, a radical, or a lone pair.

\* = +, -, •, or ••

- L'ibrido di risonanza è la media pesata di tutte le possibili strutture di risonanza contribuenti. Nell'ibrido di risonanza le coppie di elettroni, disegnate nelle differenti posizioni delle strutture di risonanza individuali, sono delocalizzate.
- Quando due strutture di risonanza sono differenti, l'ibrido assomiglia di più alla struttura di risonanza “migliore”. La struttura di risonanza “migliore” è chiamata il **maggior contribuente** all'ibrido.

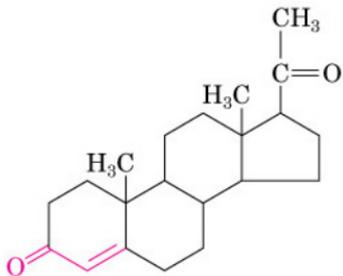
Una struttura di risonanza “migliore” è quella che presenta più legami e meno cariche.



pigmento rosso dei pomodori



**Licopene, un poliene coniugato**



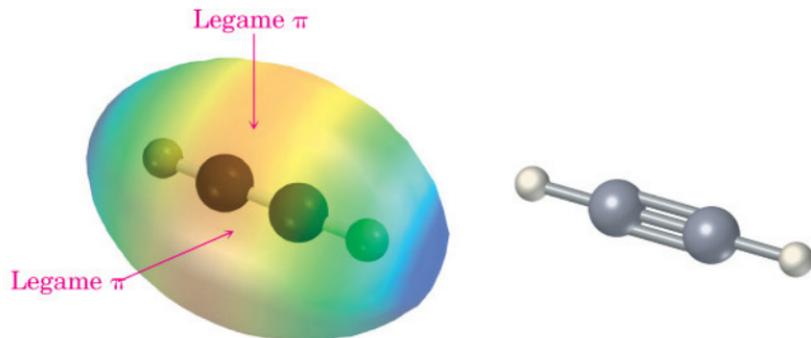
**Progesterone, un enone coniugato**

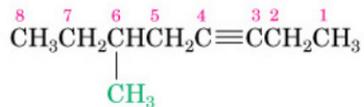


**Benzene,  
una molecola coniugata ciclica**

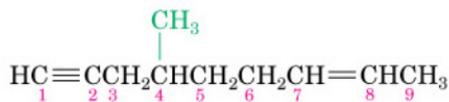
## Struttura elettronica

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  $180^\circ$ , e la lunghezza di legame  $\text{C}\equiv\text{C}$  è di 120 pm. La mappa di potenziale elettrostatico mostra che i legami  $\pi$  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)