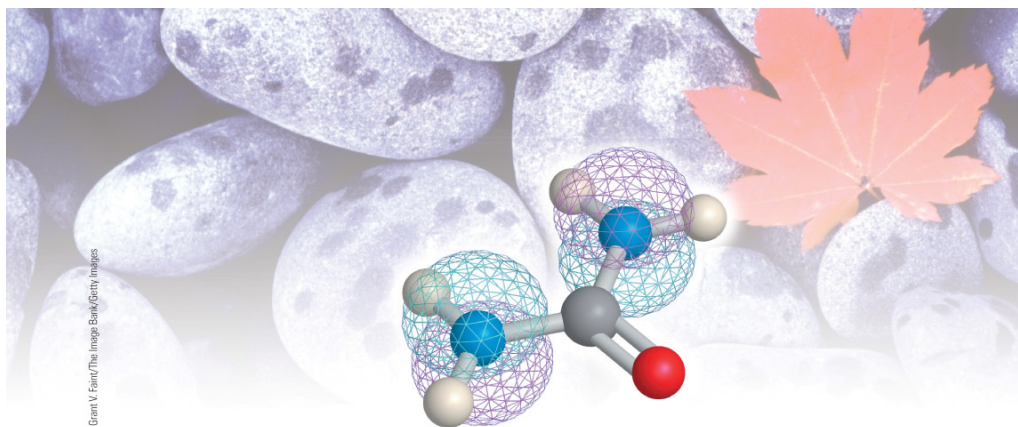


Alcheni: struttura e reattività



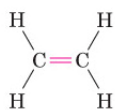
Alcheni

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

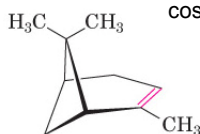
Alcheni in biologia

ormone delle piante

che induce la maturazione dei frutti

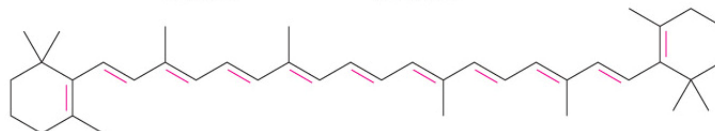


Etilene



α -Pinene

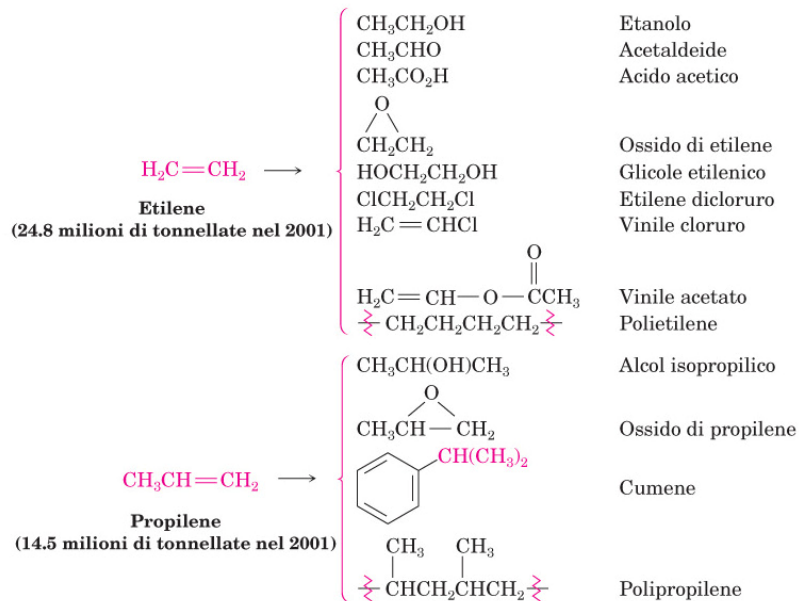
costituente principale della trementina



β -Carotene
(pigmento arancione e precursore della vitamina A)

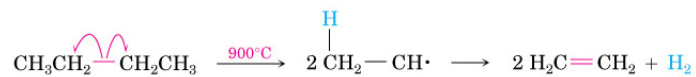
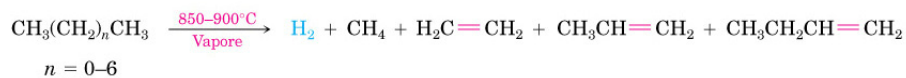
Alcheni

Composti derivati industrialmente da etilene e propilene



Alcheni

Preparazione per cracking termico (pirolisi)



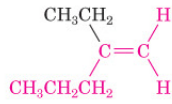
meccanismo di tipo radicalico,

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

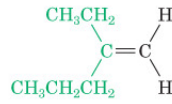
ma favorita entropicamente (si producono vari frammenti) anche grazie a T elevata

Alcheni: nomenclatura

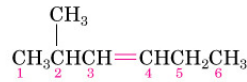
Denominare l'idrocarburo di partenza



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



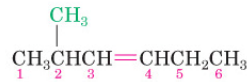
Numerare gli atomi di carbonio della catena



Scrivere il nome completo

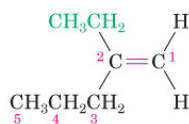


2-Esene

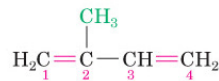


2-Metil-3-esene

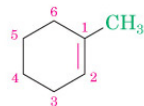
Alcheni: nomenclatura



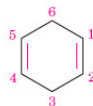
2-Etil-1-pentene



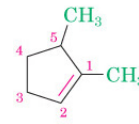
2-Metil-1,3-butadiene



1-Metilcicloesene



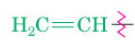
1,4-Cicloesadiene



1,5-Dimetilciclopentene



Gruppo metilenico



Gruppo vinilico



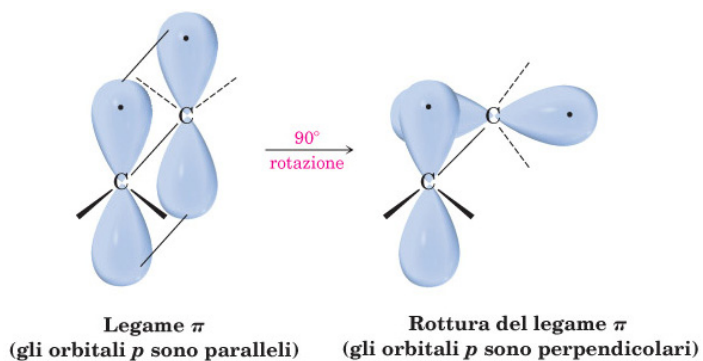
Gruppo allylico

Alcheni: struttura elettronica

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.



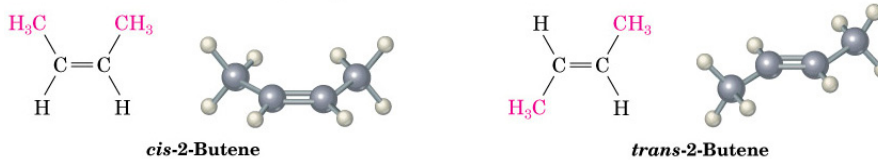
Alcheni: isomeria

Isomeria cis e trans

conseguenza della mancanza di rotazione libera

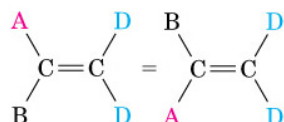
Isomeri cis e trans del 2-butene. L'isomero cis ha i due gruppi metilici dalla stessa parte del doppio legame, mentre l'isomero trans ha i gruppi metilici da parti opposte. Stereoisomeria

analogia con cicloalcani

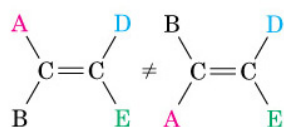


Alcheni: isomeria

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.



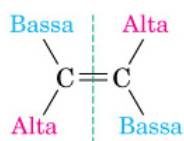
Questi due composti sono identici;
non si tratta di isomeri cis-trans.



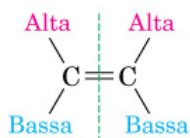
Questi due composti non sono identici;
si tratta di isomeri cis-trans.

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.)

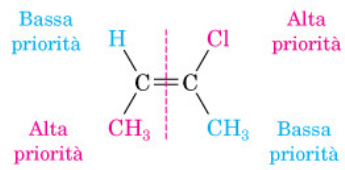
Alcheni: isomeria

Regole di sequenza:

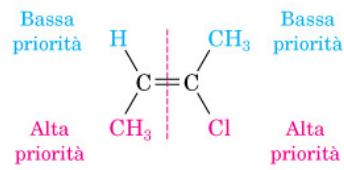
si assegna la priorità in base al numero atomico



Per esempio:



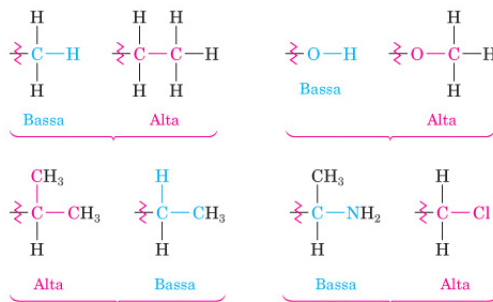
(a) (*E*)-2-Cloro-2-butene



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

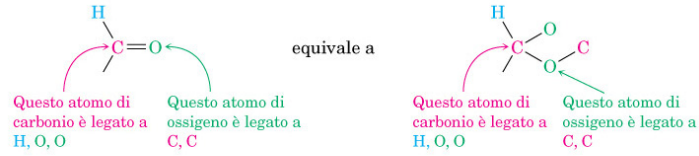
Alcheni: isomeria

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

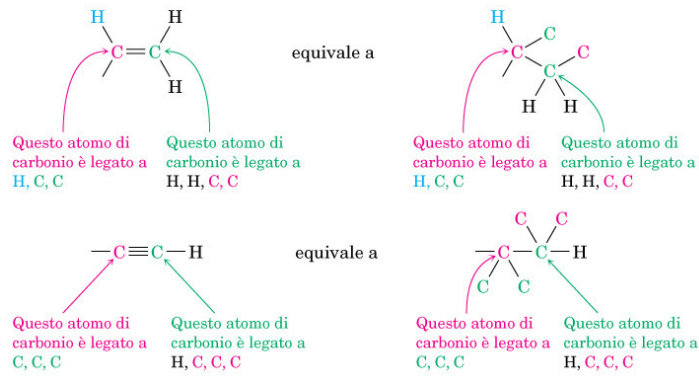


Alcheni: isomeria

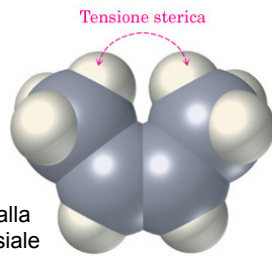
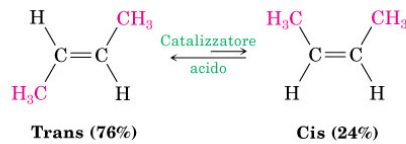
Gli atomi legati attraverso legami multipli sono equivalenti allo stesso numero di atomi legati attraverso legami singoli



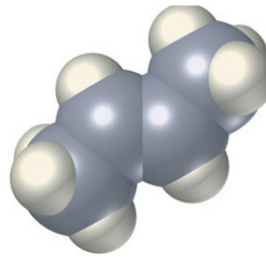
Come ulteriori esempi, le seguenti coppie sono equivalenti.



Alcheni: stabilità

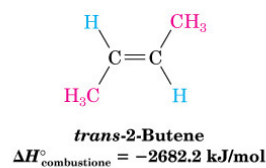
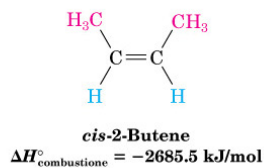


cis-2-Butene



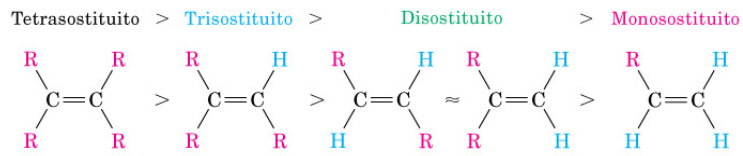
trans-2-Butene

Analoga tensione alla conformazione assiale nel metilcicloesano



Alcheni: stabilità

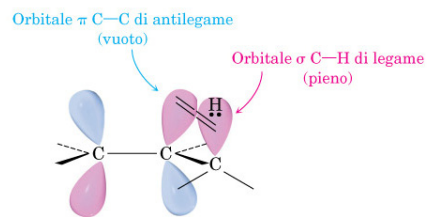
La stabilità aumenta con la sostituzione



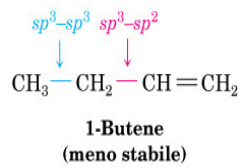
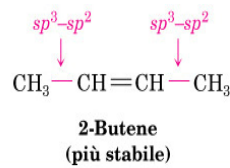
Alcheni: stabilità

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

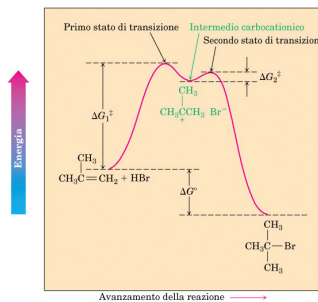
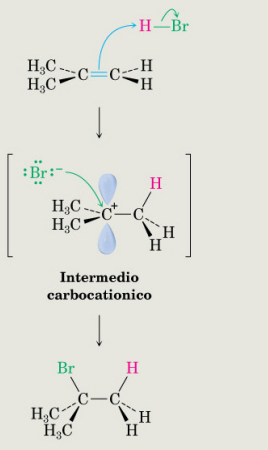
Addizione elettrofila di acidi alogenidrici

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

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.

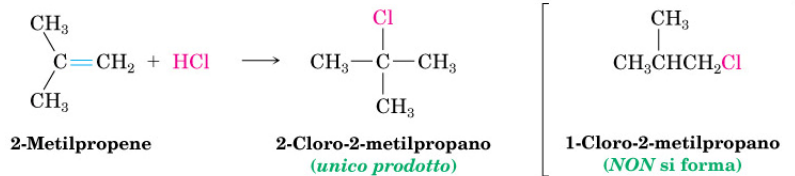
Lo ione Br^- dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente, formando un legame σ -C-Br e fornendo il prodotto neutro di addizione.

© 1984 John McMurry

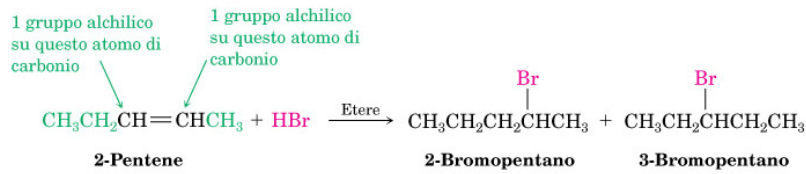
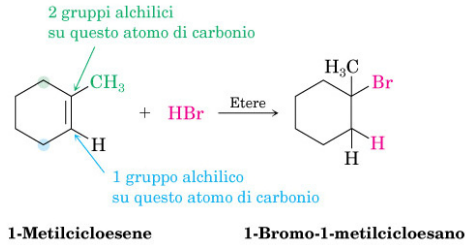
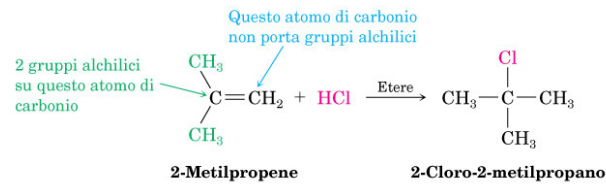


Alcheni: reattività

regioselettività

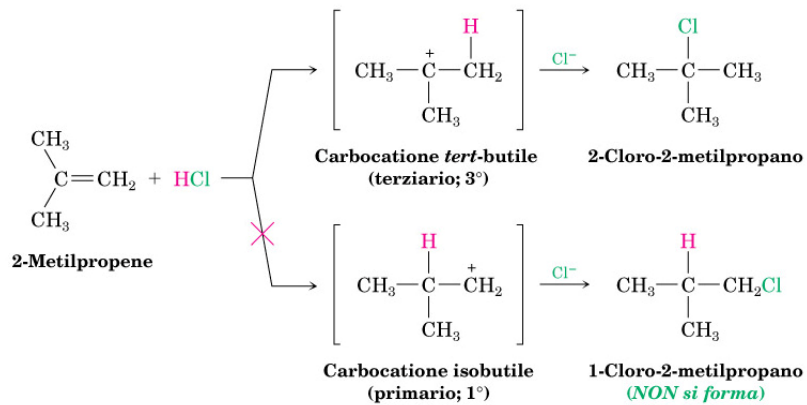


Alcheni: reattività

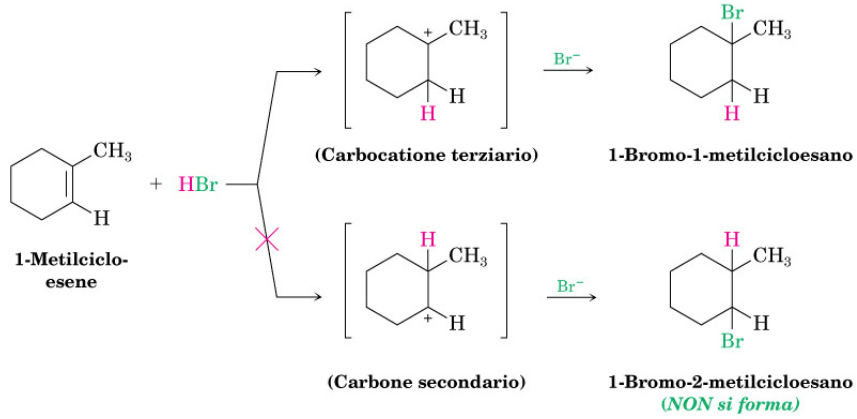


Alcheni: reattività

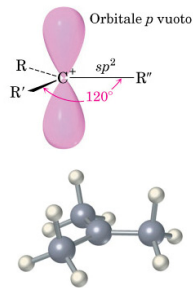
regola di Markovnikov



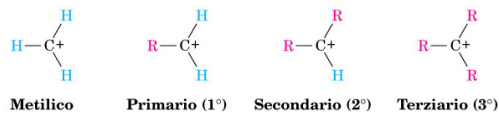
Alcheni: reattività



Alcheni: carbocationi



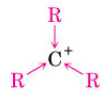
Struttura elettronica di un carbocatione. L'atomo di carbonio trivalente è ibridizzato sp^2 e possiede un orbitale p vuoto che si estende perpendicolarmente al piano definito dall'atomo di carbonio e dai gruppi legati ad esso.



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

Alcheni: carbocationi

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



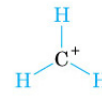
3°: Tre gruppi alchilici che donano elettroni



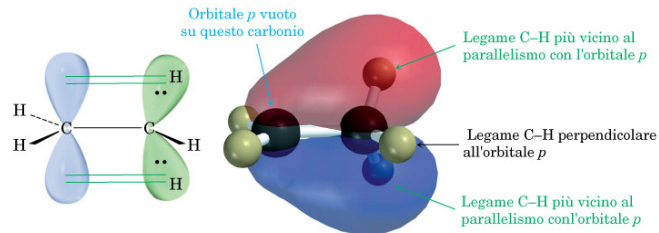
2°: Due gruppi alchilici che donano elettroni



1°: Un gruppo alchilico che dona elettroni

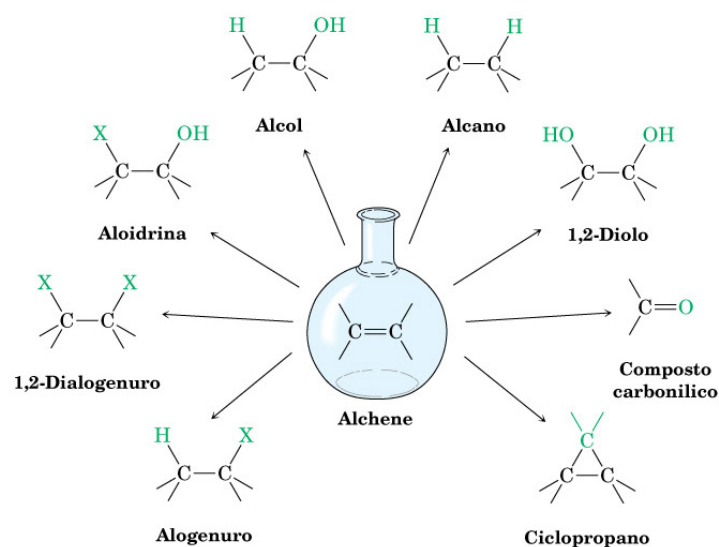


Metilico: nessun gruppo alchilico che dona elettroni



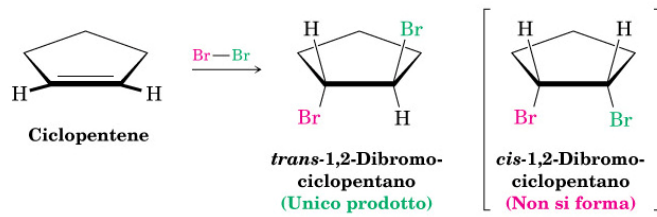
Stabilizzazione del carbocatione etilico CH_3CH_2^+ , per **iperconiugazione**. L'interazione degli orbitali s-C-H con l'orbitale p vuoto del carbocatione stabilizza il catione e ne abbassa l'energia. L'orbitale molecolare mostra che soltanto i due legami C-H che sono quasi paralleli all'orbitale p del 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.

Alcheni: reattività



Alcheni: addizioni elettrofile

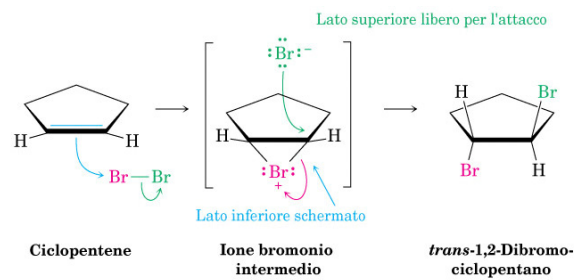
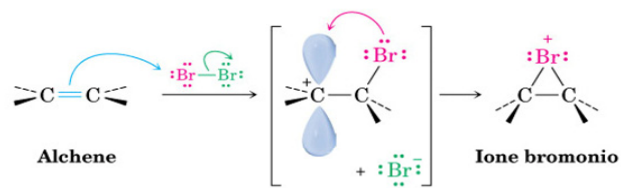
Addizione di alogeni



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.



Alcheni: addizioni elettrofile

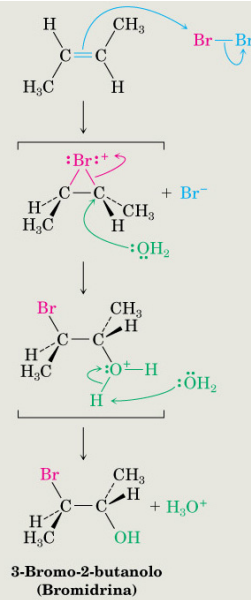
Formazione di aloidrine

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.



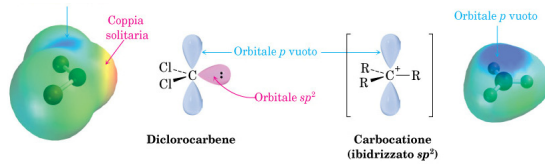
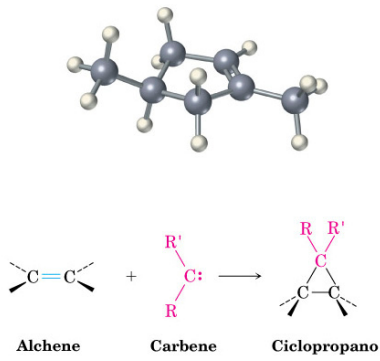
Alcheni: addizioni elettrofile

Idratazione



Alcheni: addizioni elettrofile

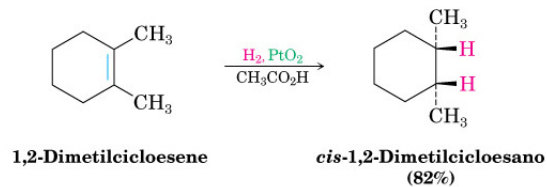
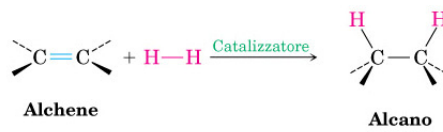
Addizione di carbene



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 (CH_3^+). La regione negativa (rossa) nella mappa del diclorocarbene coincide con la coppia solitaria di elettroni.

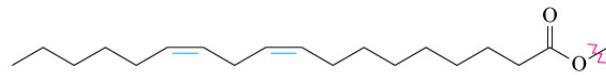
Alcheni: addizioni elettrofile

idrogenazione

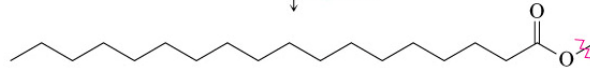


Stereochimica sin

Alcheni: addizioni elettrofile



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

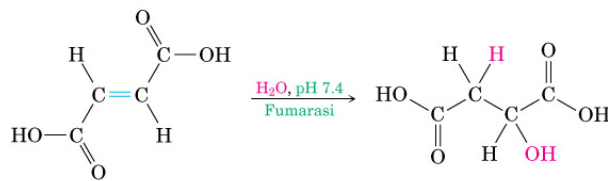


Estere dell'acido stearico

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

Dieni coniugati

Dieni coniugati: non semplicemente doppi alcheni



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



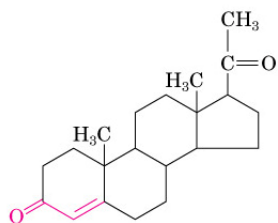
1,4-Pentadiene
(diene non coniugato; legami
doppi e singoli non alternati)

Dieni coniugati

pigmento rosso dei pomodori



Lycopene, un poliene coniugato



Progesterone, un enone coniugato

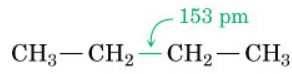


Benzene,
una molecola coniugata ciclica

Dieni coniugati



1,3-Butadiene



Butano

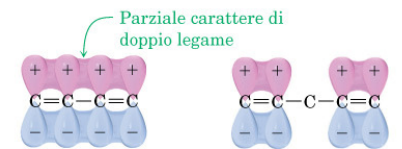
Dieni coniugati



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