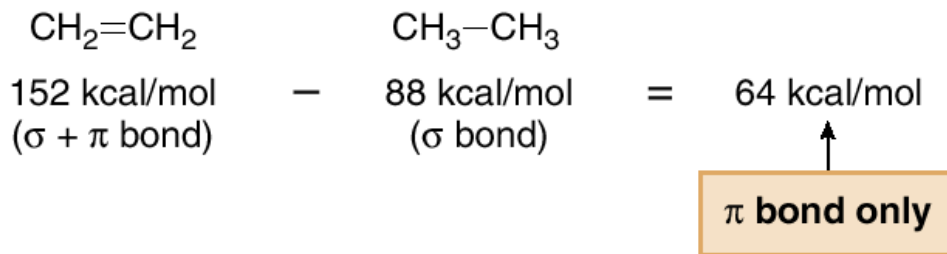
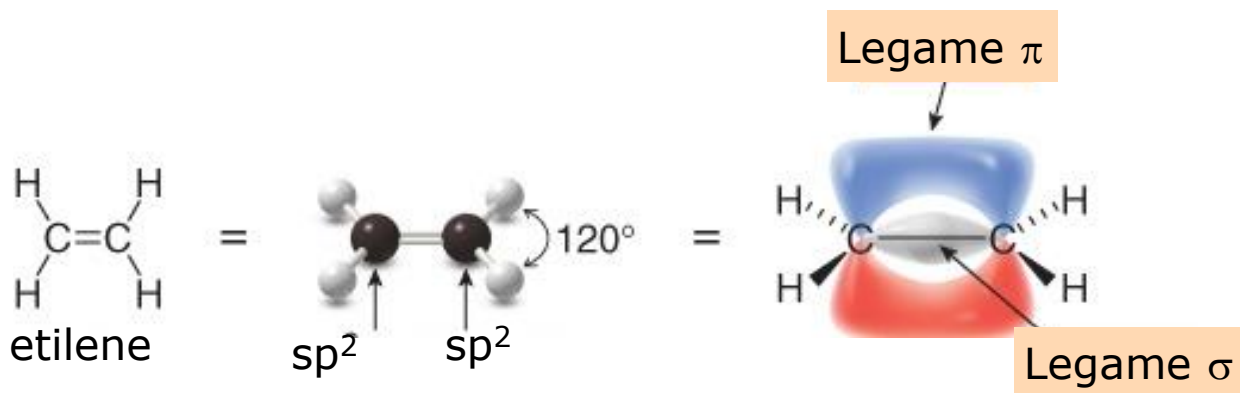


Alcheni (Olefine)

Capitoli 7 & 8
Chimica Organica, *8^a Edizione*
John McMurry

Struttura e Legame



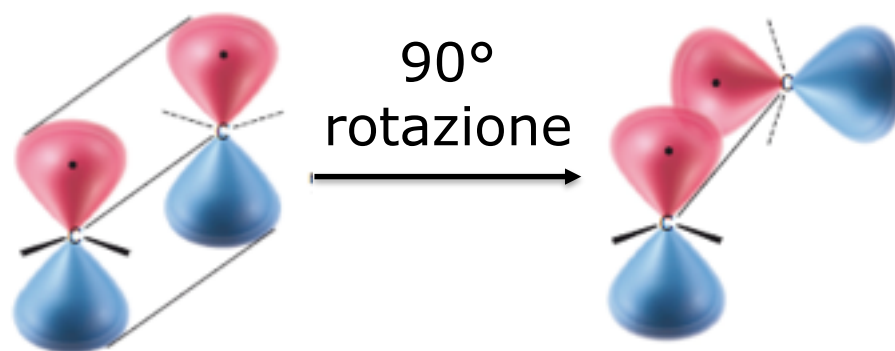
Il legame π è molto più debole di un legame σ , quindi si rompe più facilmente. Come risultato gli alcheni sono molecole reattive, al contrario degli alcani. In particolare essi sono reattivi **nucleofili**.

Grado di insaturazione

- Gli alcheni sono **idrocarburi insaturi**.
- Un alchene aciclico ha **formula generale empirica** C_nH_{2n} , come un cicloalcano
- Ogni legame π o ogni anello rimuove due atomi di idrogeno da una molecola e questo introduce un grado di insaturazione.

Struttura e Legame

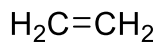
La rotazione intorno al legame C=C è ristretta



Con la rotazione di 90° gli orbitali p perdono la sovrapposizione (diventano ortogonali) e il legame π si rompe.

Semplici alcheni- Nomenclatura

Le radici **met**, **et**, **prop**,... sono le stesse degli alcani con lo stesso numero di C.
La desinenza diventa **ene**

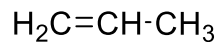


IUPAC

etene

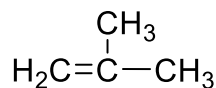
Comune

(etilene)



propene

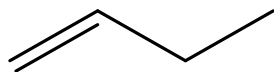
(propilene)



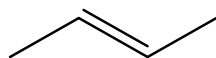
2-metil**propene**

(isobutene)

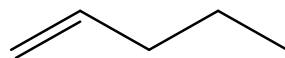
Isomeri di posizione



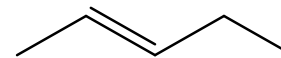
1-**butene**



2-**butene**



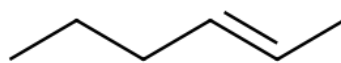
1-**pentene**



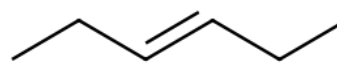
2-**pentene**



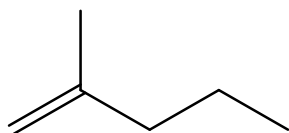
1-**esene**



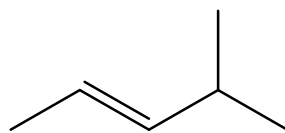
2-**esene**



3-**esene**



2-metil-1-**pentene**

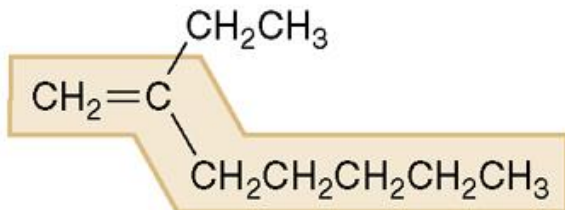


4-metil-2-**pentene**

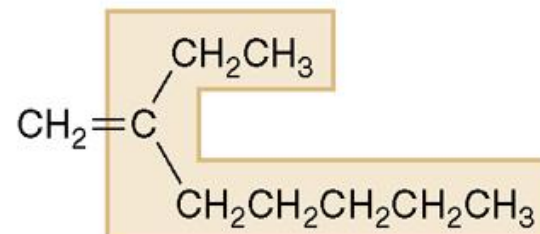
Dare al C=C e al sostituito il numero più basso possibile; ha priorità il C=C

Nomenclatura

1. Individuare la catena principale **che contiene il C=C**



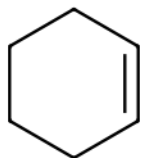
7 atomi di C: Eptene



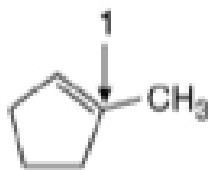
8 atomi di C ma non contiene il C=C

2. Assegnare al C=C il numero più basso possibile: 1-eptene

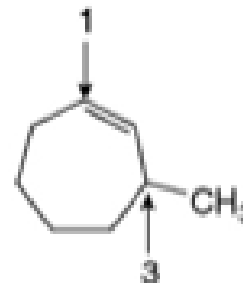
3. Individuare i sostituenti e assegnare loro il numero appropriato: 2-etil-1-eptene



cicloesene



1-metilciclopentene

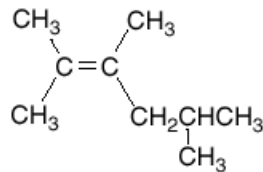


3-metilcicloeptene

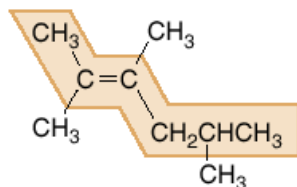
Numero più basso possibile al C=C e al sostituyente

Nomenclatura

Esercizio:

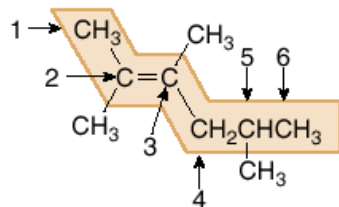


1. Individuare la catena principale **che contiene il C=C**:



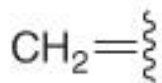
6 atomi di C: **esene**

2. Numerare la catena principale in maniera tale da dare al C=C il numero più basso possibile, quindi applicare le altre regole di nomenclatura individuando e numerando i sostituenti.

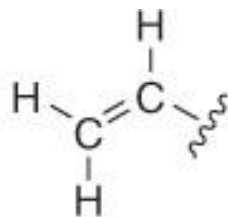


2,3,5-trimetile**sene**

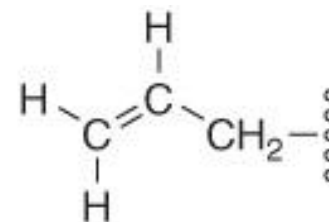
Nomenclatura



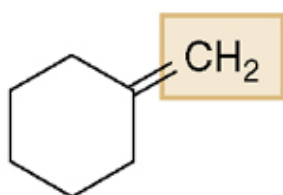
Gruppo metilene



Gruppo vinile

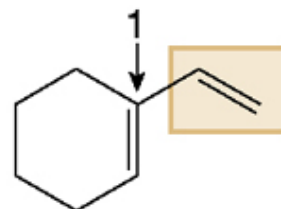


Gruppo allile



Metilene cicloesano

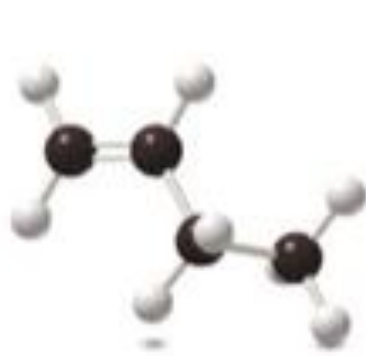
Gruppo
Metilene



1-vinilcicloesene

Gruppo
vinile

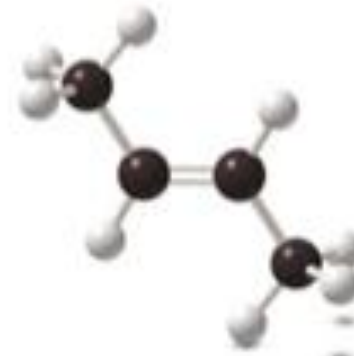
Isomeria Geometrica



1-butene



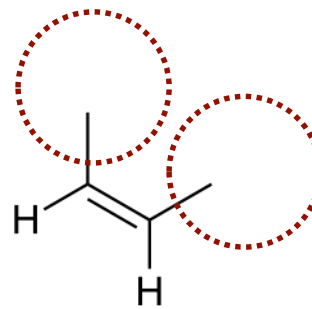
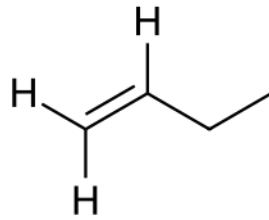
cis-2-butene



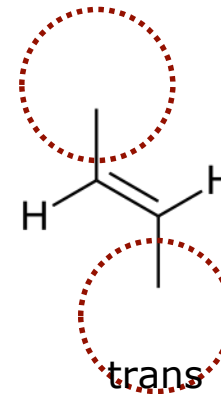
trans-2-butene

Tensione
sterica

Nessuna
interazione



cis



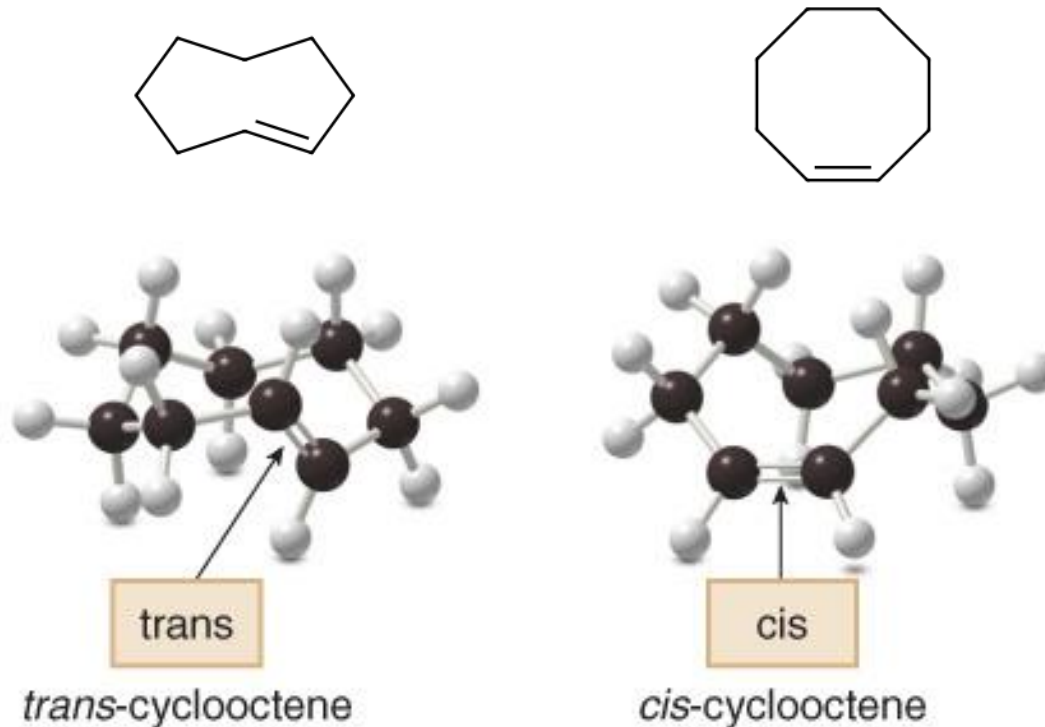
trans

[modelli 3D](#)

Stabilità crescente

Isomeria Geometrica

- Il *trans*-cicloottene è il più piccolo *trans*-cicloalchene isolabile, ma è meno stabile del *cis*-cicloottene. E' uno dei pochi alcheni più stabili nella configurazione *cis*.

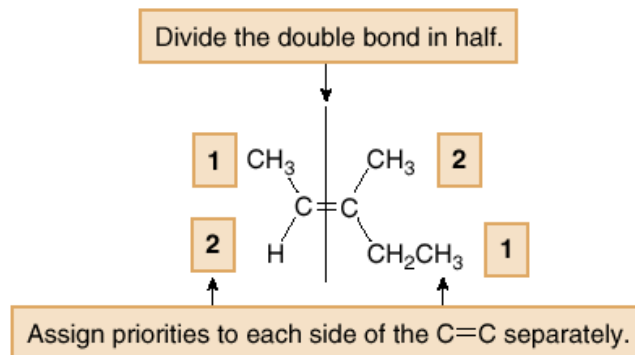


[modelli 3D](#)

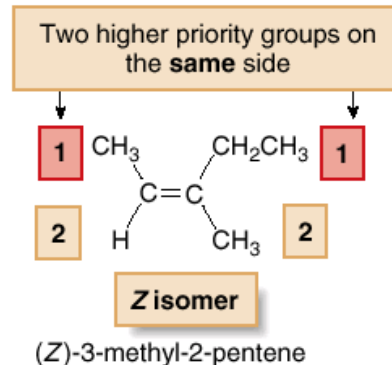
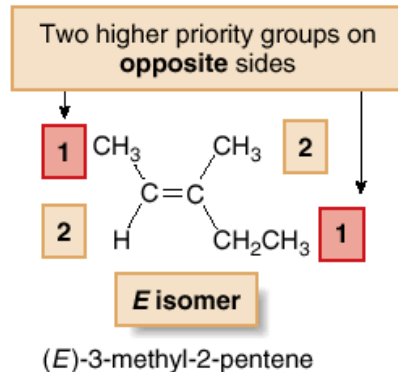
Nomenclatura *E/Z*

La notazione *cis*, *trans* si usa solo per alcheni 1,2-disostituiti.
La notazione *E,Z* è invece generale

1. Assegnare le priorità ai due sostituenti per ciascun atomo di C del doppio legame C=C usando le regole CIP

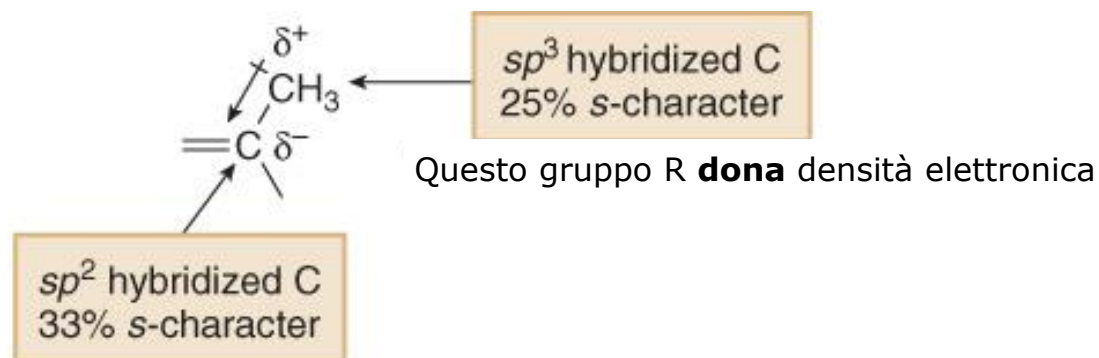


2. Configurazione Z: I gruppi con la stessa priorità sono dalla stessa parte (**Z**usammen = insieme)
Configurazione E: I gruppi con la stessa priorità sono da parti opposte (**E**ntgegen = opposto)



Proprietà Fisiche

- Le proprietà fisiche degli alcheni sono simili a quelle degli alcani di peso molecolare comparabile.
- Gli alcheni hanno punti di ebollizione e di fusione bassi.
- M.p. e b.p. aumentano con il numero di C a seguito dell'aumento dell'area superficiale.
- Gli alcheni sono solubili in solventi organici e insolubili in H₂O.
- Il legame singolo C—C fra un gruppo alchilico e il C sp² dell'alchene è **leggermente polare**.



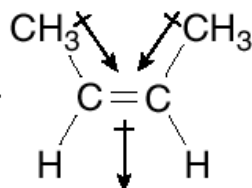
Questo gruppo R **dona** densità elettronica

Questo gruppo R **accetta** densità elettronica

Proprietà Fisiche

- Un piccolo dipolo è associato al legame C(sp²)-C(sp³).
- Come conseguenza spesso gli isomeri cis e trans hanno proprietà fisiche diverse.
- Il *cis*-2-butene ha un b. p.(4°C) maggiore del *trans*-2-butene (1°C).

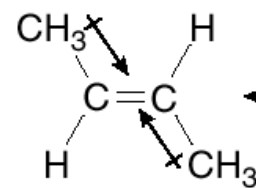
Isomero più polare



Piccolo dipolo netto

cis-2-butene

P.eb più alto



Nessun dipolo netto

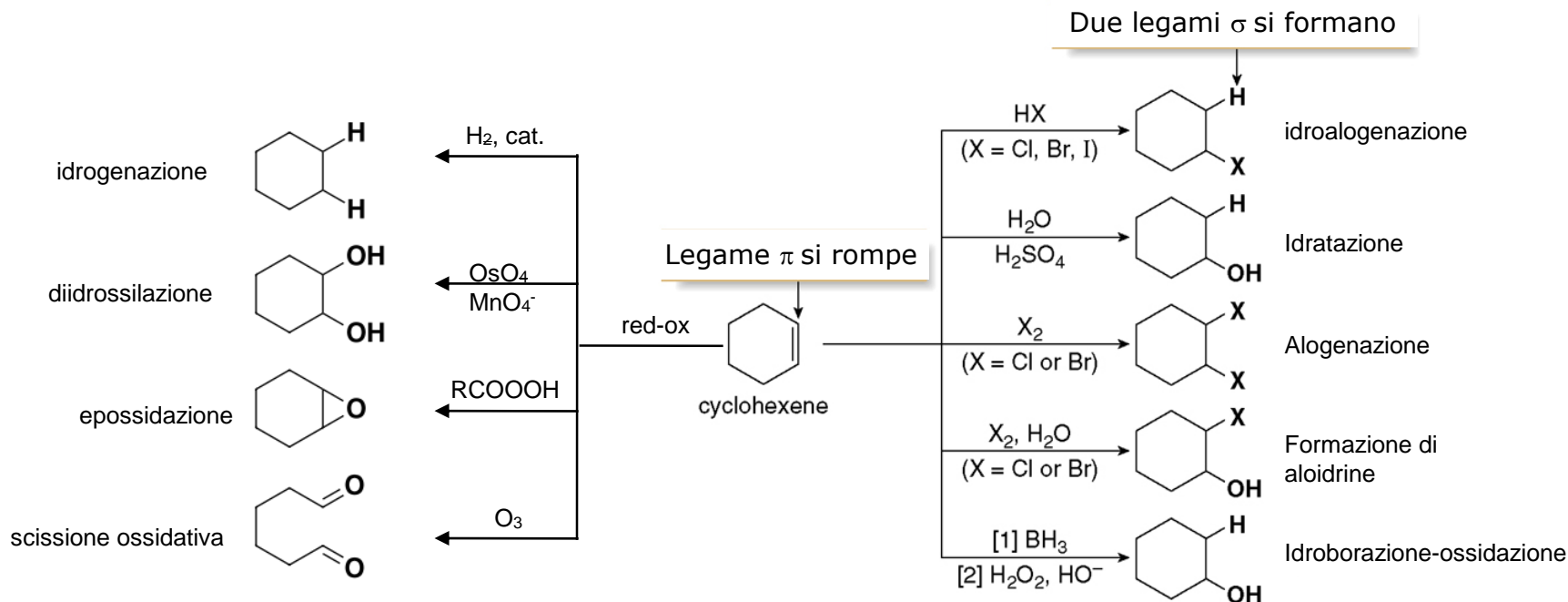
trans-2-butene

P.eb più basso

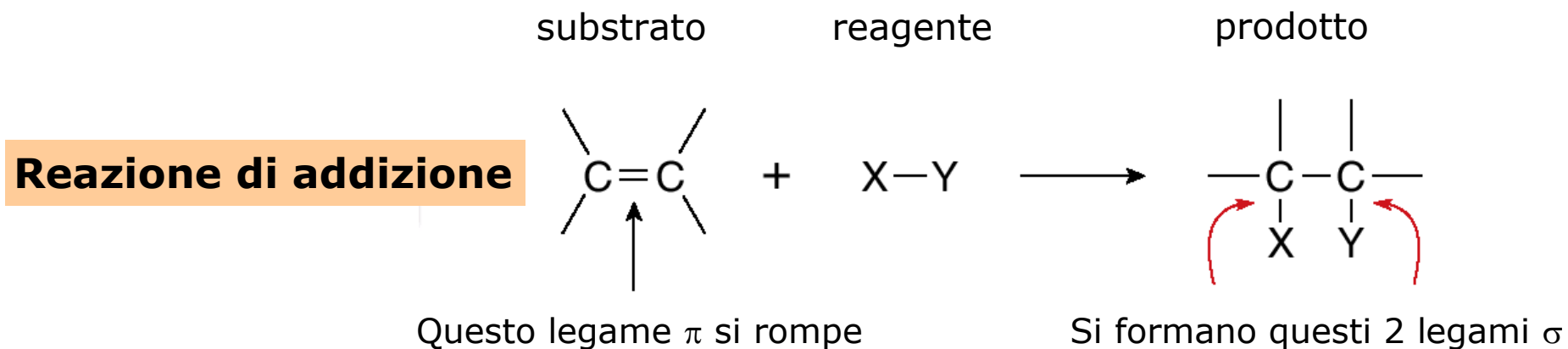
Isomero meno polare

Un alchene cis è più polare di un alchene trans, e risulta avere un p.eb leggermente più alto e una solubilità maggiore in solventi polari.

Introduzione alle Reazioni di Addizione agli Alcheni



Introduzione alle reazioni di Addizione Elettrofila agli Alcheni

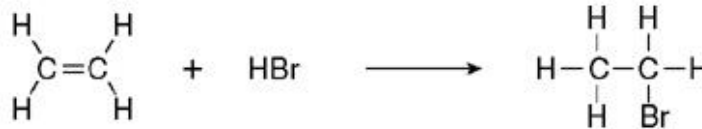


- Gli alcheni sono ricchi di elettroni (**nucleofili**) con la densità elettronica del legame π concentrata sopra e sotto il piano della molecola.
- Gli alcheni reagiscono con gli elettrofili nella reazione di **Addizione Elettrofila**.
- Alcheni semplici non reagiscono con nucleofili o basi.

Termodinamica delle Reazioni di Addizione

- Le reazioni di addizione sono esotermiche perchè i due legami σ che si formano nel prodotto sono più forti dei legami σ e π che si rompono nei reagenti.

Reazione complessiva



ΔH° calculation:

[1] Bonds broken

	ΔH° (kcal/mol)
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ π bond	+64
H-Br	+88
total	+152 kcal/mol

Energia richiesta per rompere i legami

[2] Bonds formed

	ΔH° (kcal/mol)
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{-H}$	-98
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Br}$	-68
total	-166 kcal/mol

Energia rilasciata
nella formazione dei legami

[3] Overall $\Delta H^\circ =$

sum in Step [1]
+
sum in Step [2]

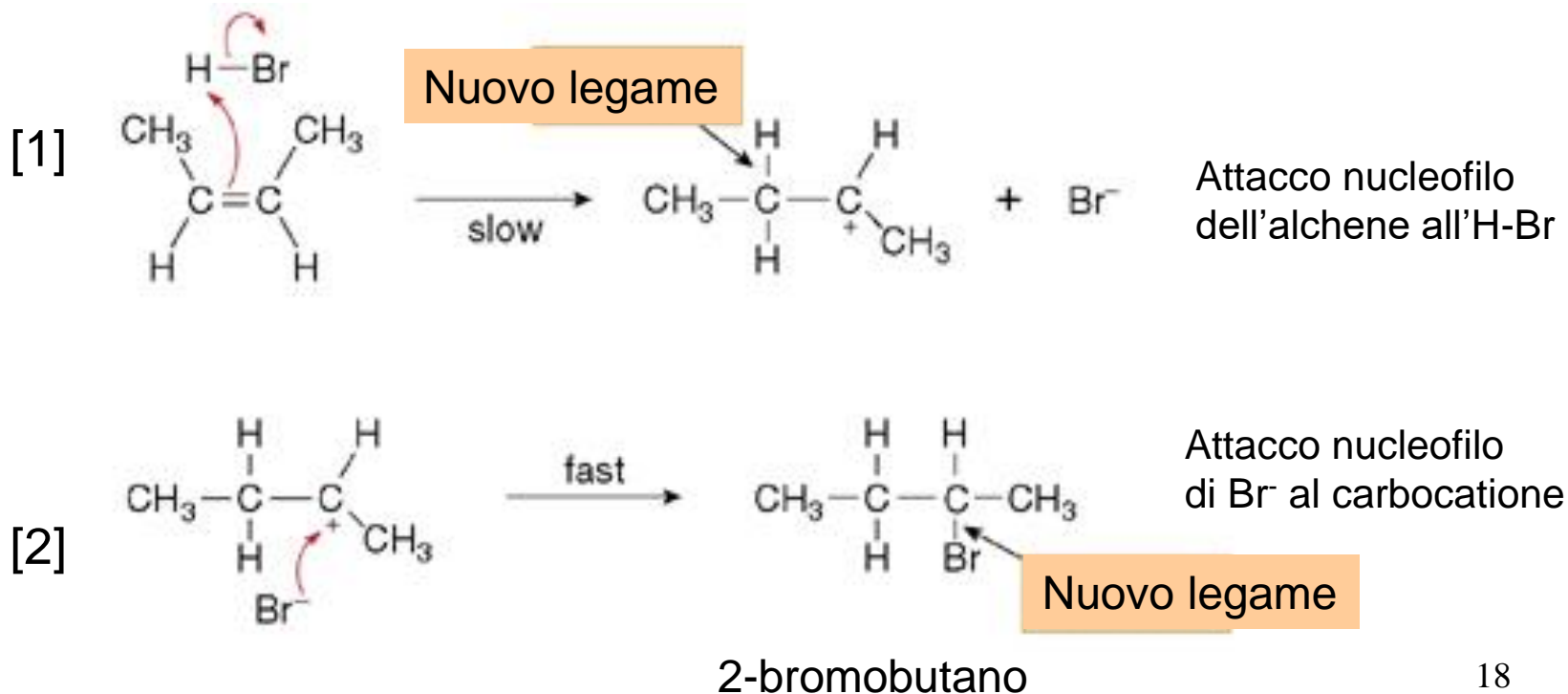
+152 kcal/mol
-166 kcal/mol

$\Delta H^\circ = -14$ kcal/mol

Reazione esotermica

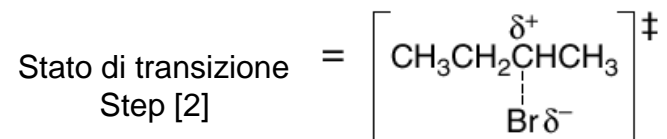
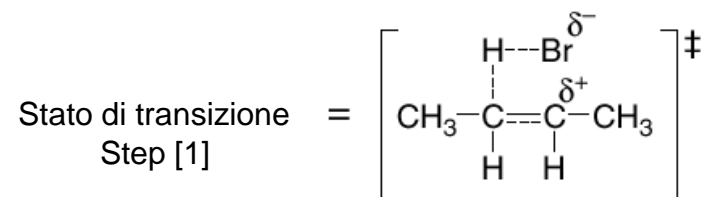
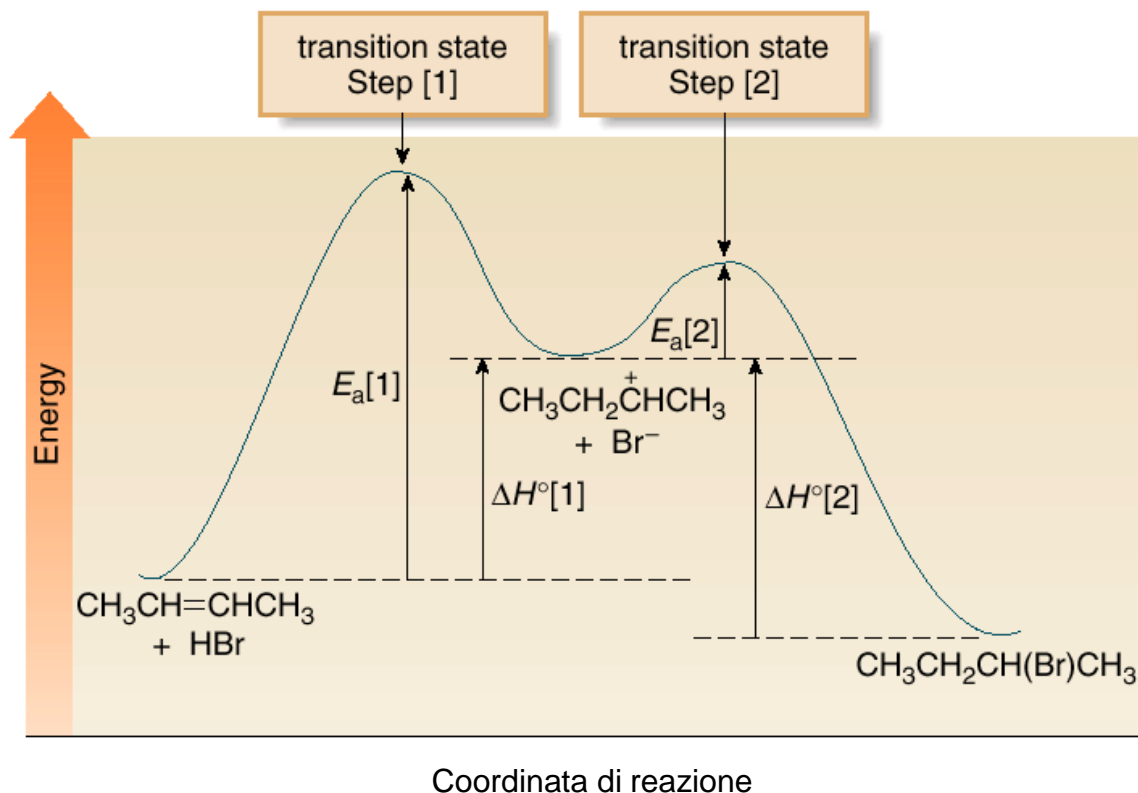
Idroalogenazione – Addizione Elettrofila di HX (X = Cl, Br)

- Meccanismo a due stadi. **Addizione Elettrofila**
- **Step [1]:** L'alchene (**nucleofilo**) dona i due elettroni π all'H-Br, con formazione di un legame C-H e un carbocatione.
- **Step [2]:** Br^- dona due elettroni al C^+ , formando il legame C-Br.



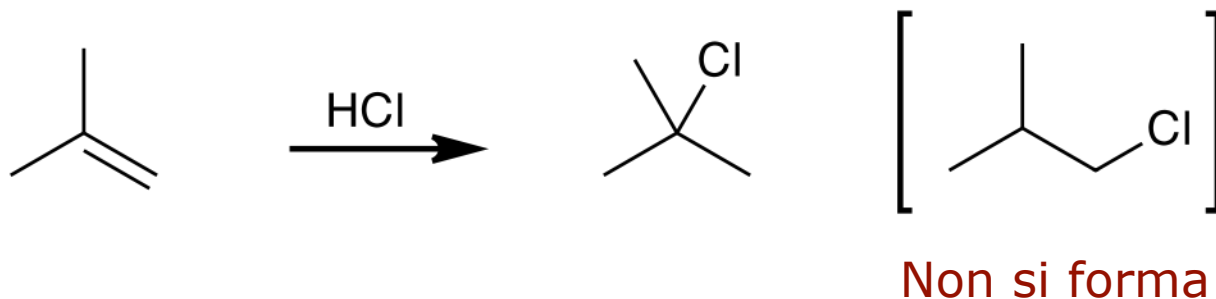
Idroalogenazione

Profilo cinetico della reazione

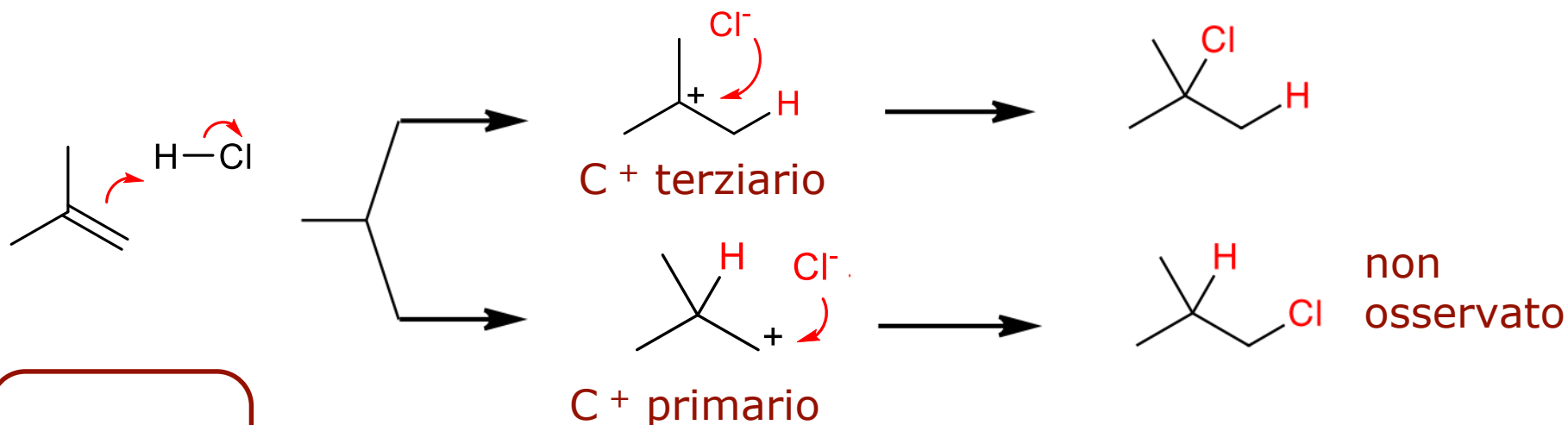


- Il meccanismo è a due stadi, ci sono due barriere energetiche
- Lo step [1] è lo stadio lento (rds = rate determining step, stadio determinante la velocità)

Idroalogenazione — Regioselettività

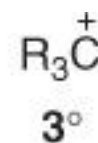
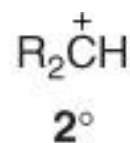
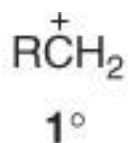
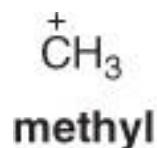


- **Regola di Markovnikov:** L'elettrofilo (H^+) si lega al C meno sostituito, il nucleofilo (Cl^-) al più sostituito.



[video](#)

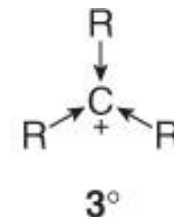
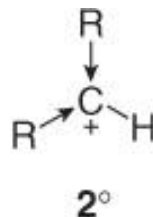
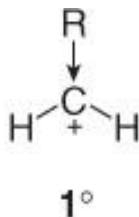
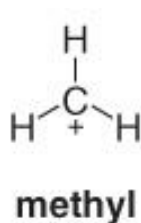
Stabilità dei carbocationi alchilici



stabilità crescente dei dei C+



I gruppi alchilici sono **elettronodatori**. Essi non hanno coppie di non legame ma hanno diversi legami σ ciascuno dei quali contiene densità elettronica, sono quindi capaci di schermare la lacuna elettronica del C+



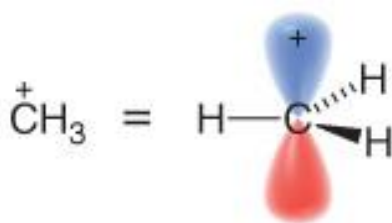
Aumenta il numero di gruppi R elettronodatori
Aumenta la stabilità dei C+

stabilità crescente dei dei C+

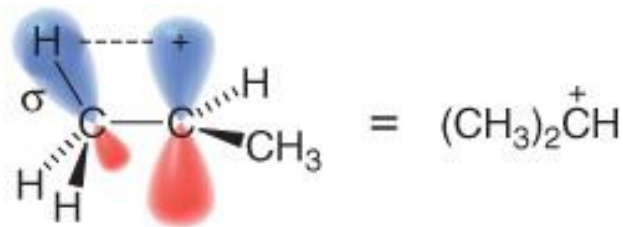


Stabilità dei carbocationi alchilici

- **Iperconiugazione** è la distribuzione di carica attraverso la sovrapposizione di un orbitale vuoto p con un legame σ adiacente. Questa sovrapposizione (iperconiugazione) delocalizza la carica + del carbocatione distribuendola su un volume più grande e questo stabilizza il C+.
- Esempio: CH_3^+ non può essere stabilizzato per iperconiugazione, questo è possibile invece per il $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$

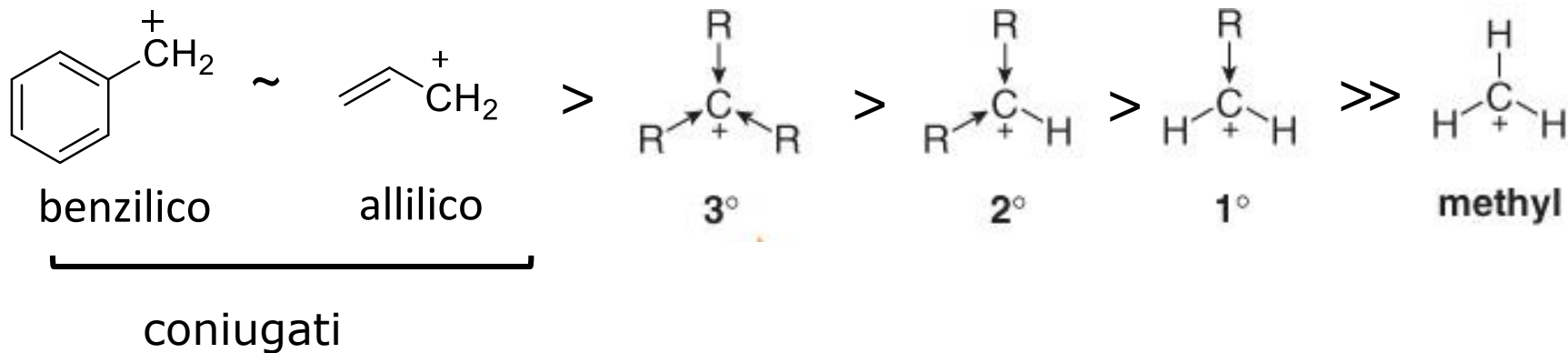


In questo C+ l'orbitale p vuoto non ha la possibilità di sovrapporre con altri orbitali

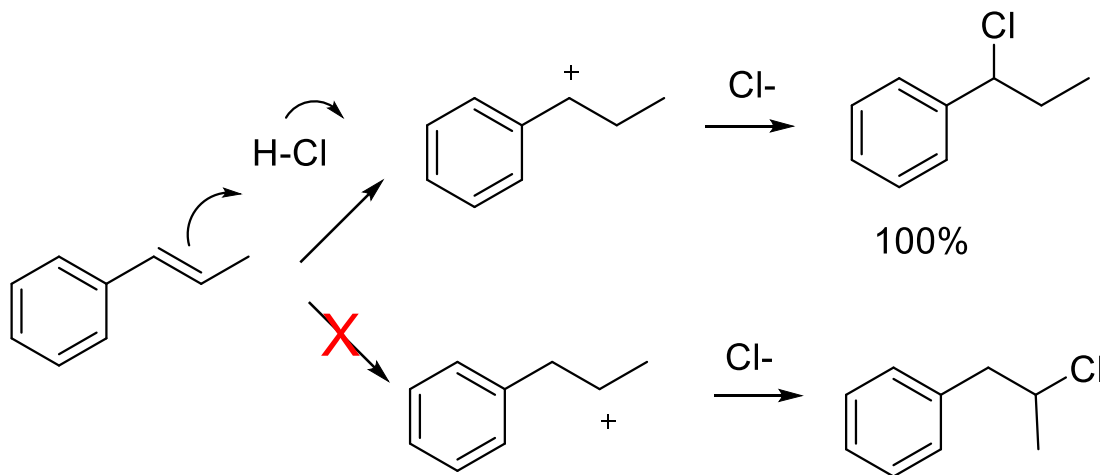


La sovrapposizione dell'orbitale p vuoto con un orbitale σ del legame C-H adiacente stabilizza il C+

Stabilità dei carbocationi

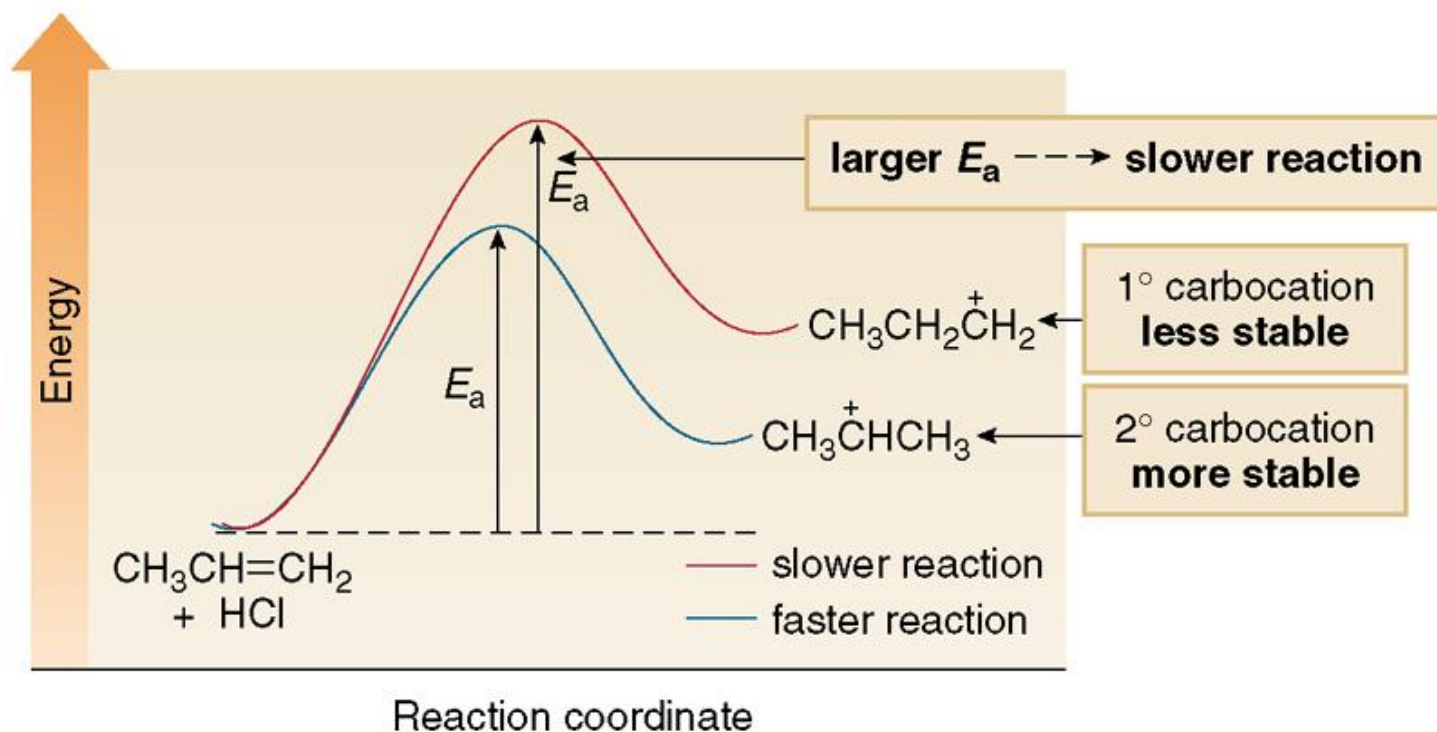


I carbocationi allilico e benzilico sono coniugati.
Essi sono stabilizzati per risonanza.



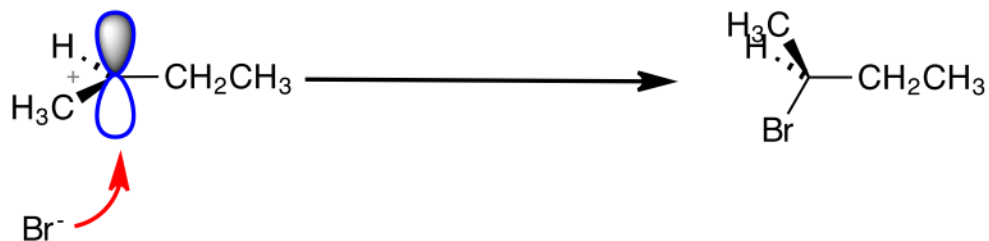
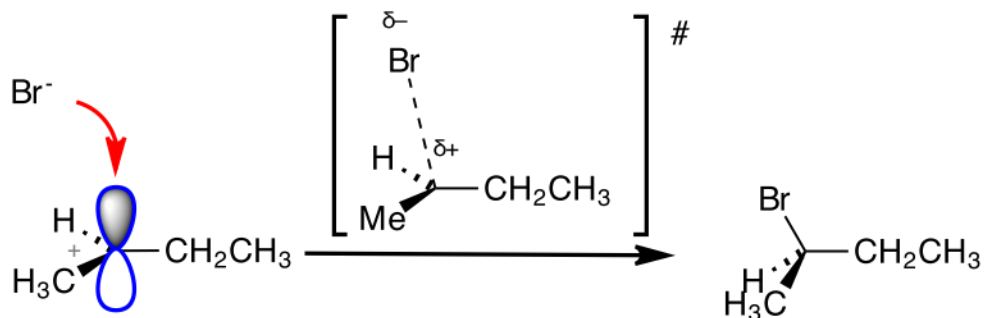
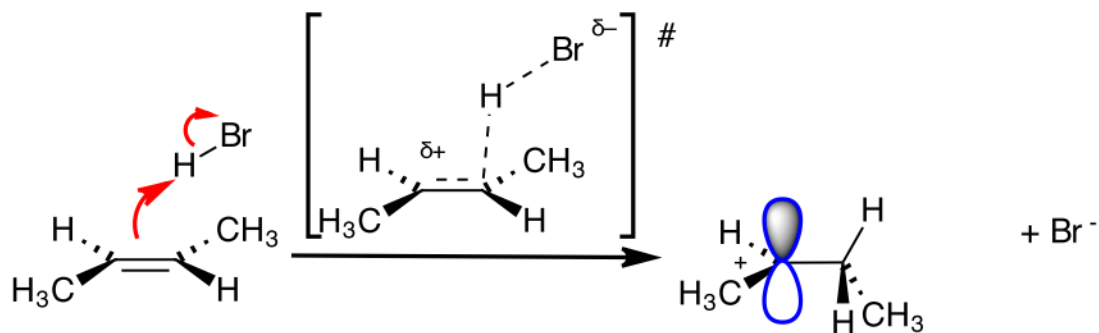
Idroalogenazioni— regola di Markovnikov

Secondo il **postulato di Hammond**, lo stato di transizione per formare il carbocatione 2° ha un'energia più bassa.



Idroalogenazione. Meccanismo e Stereochimica

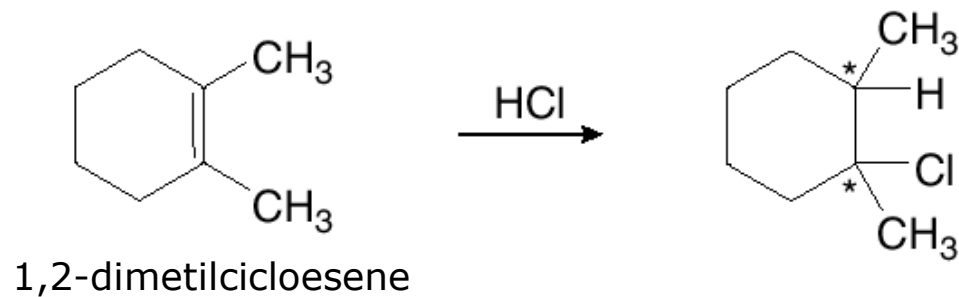
- L'addizione di HX al 2-butene forma un centro stereogenico.



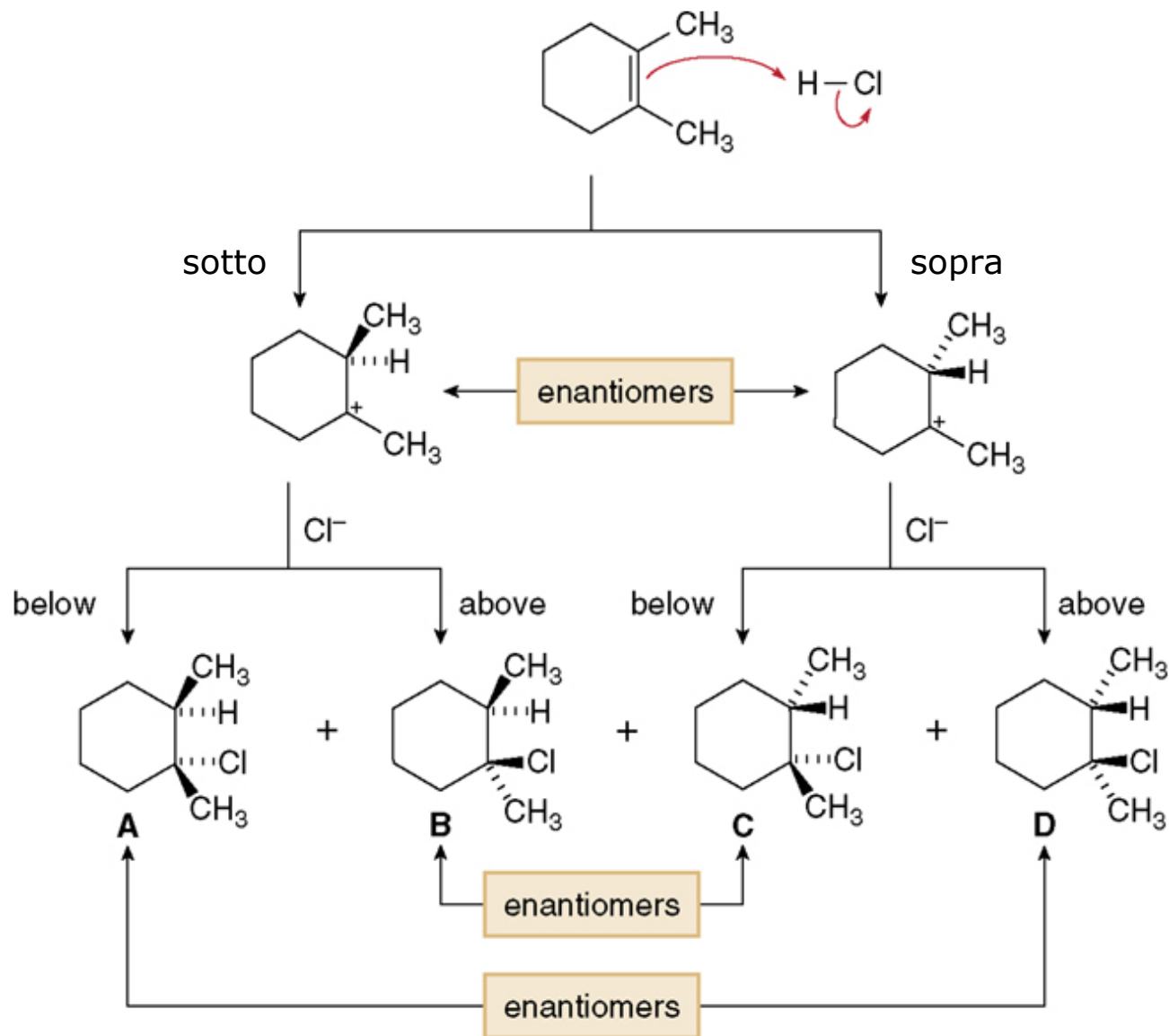
enantiomeri

Idroalogenazione – Stereochimica

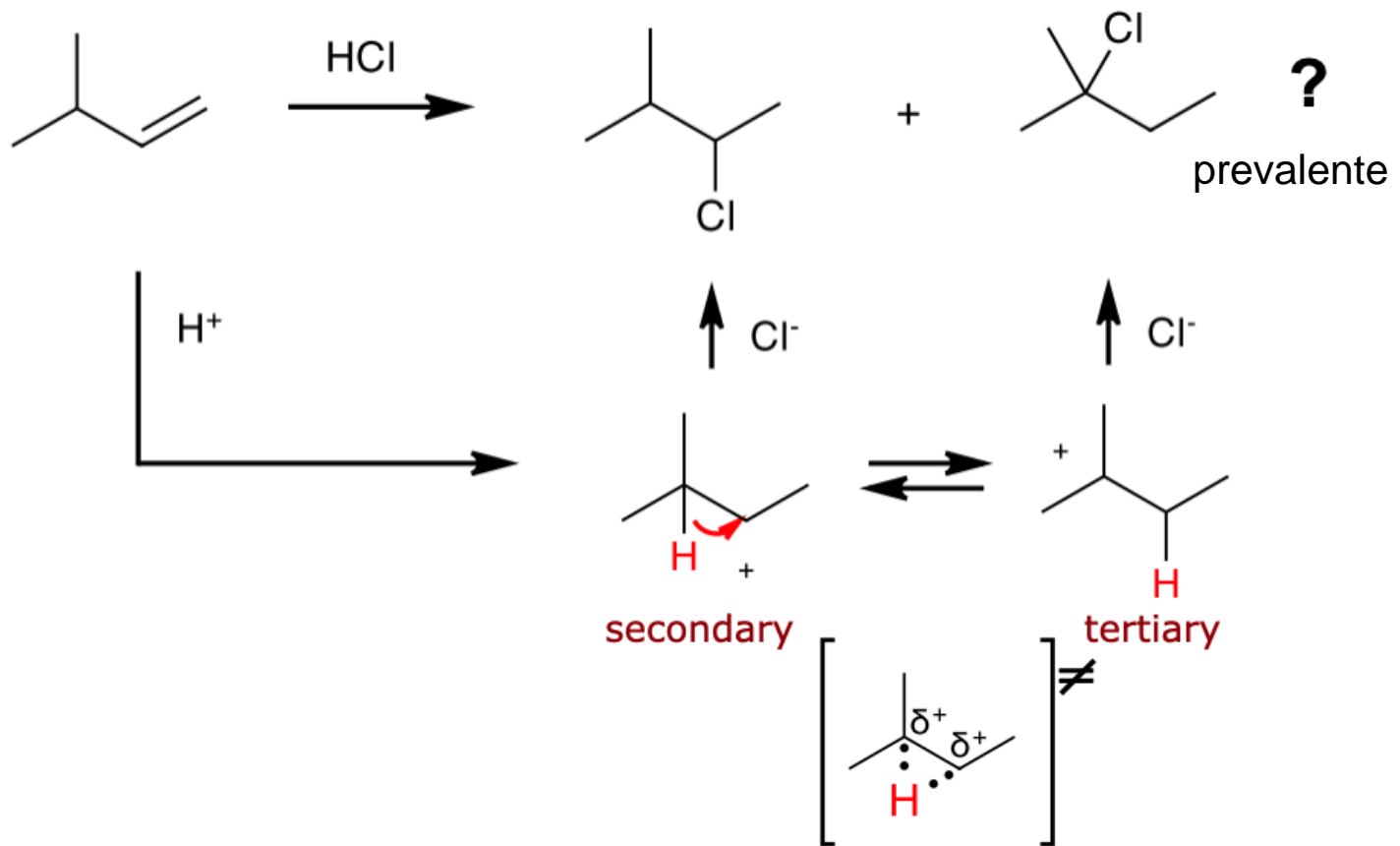
- L'addizione di HX all' 1,2-dimetilcicloesene forma due nuovi centri stereogenici.



Idroalogenazione - Stereochimica

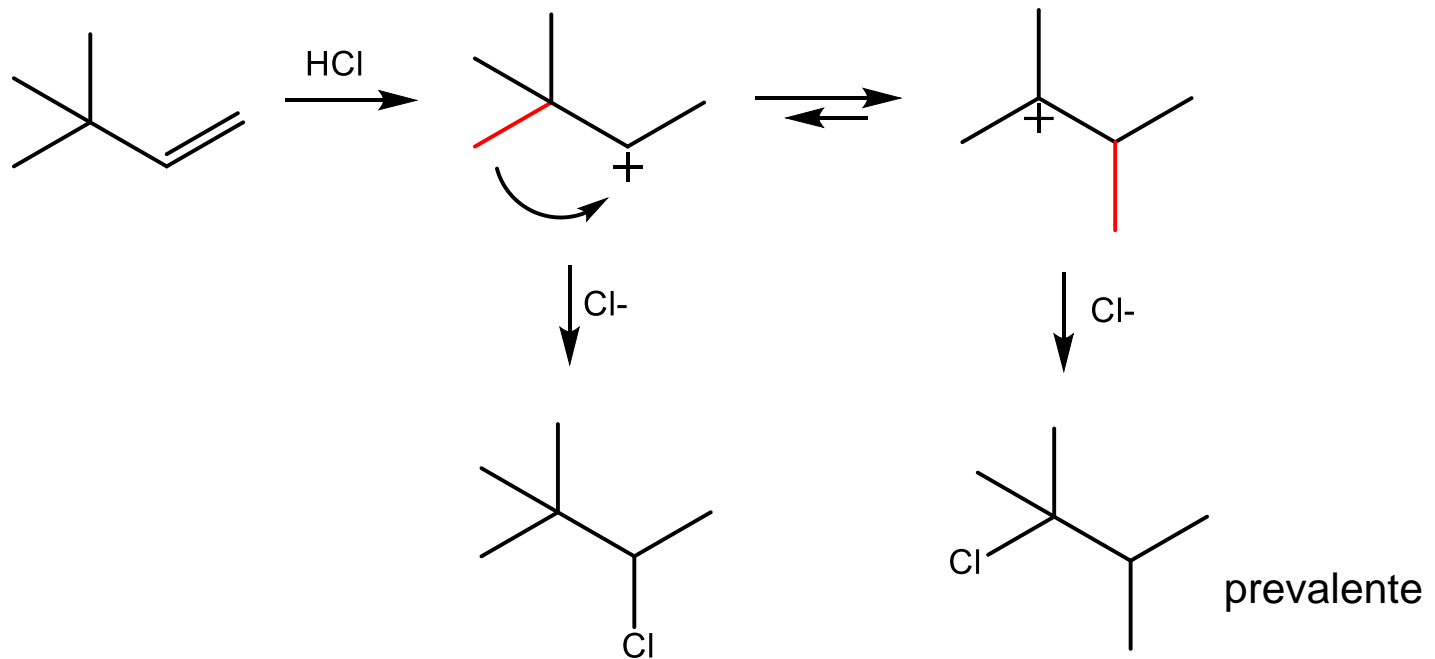


Riarrangiamenti del carbocatione



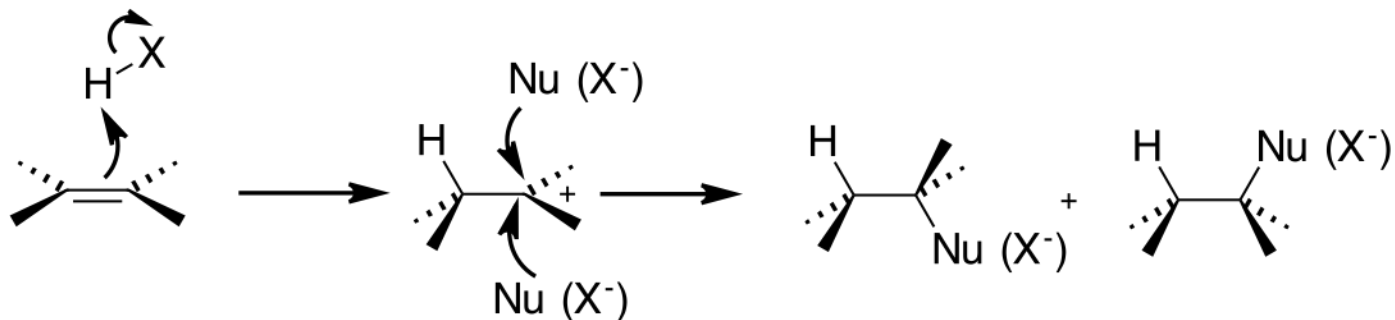
- Gruppi con tendenza a migrare: H, Me, Ph

Riarrangiamenti del carbocatione



In questo caso migra un gruppo Me

Idroalogenazione — Sommario



Meccanismo

- Il meccanismo è a due stadi
- Nello stadio lento si forma il C+
- Possono esserci riarrangiamenti

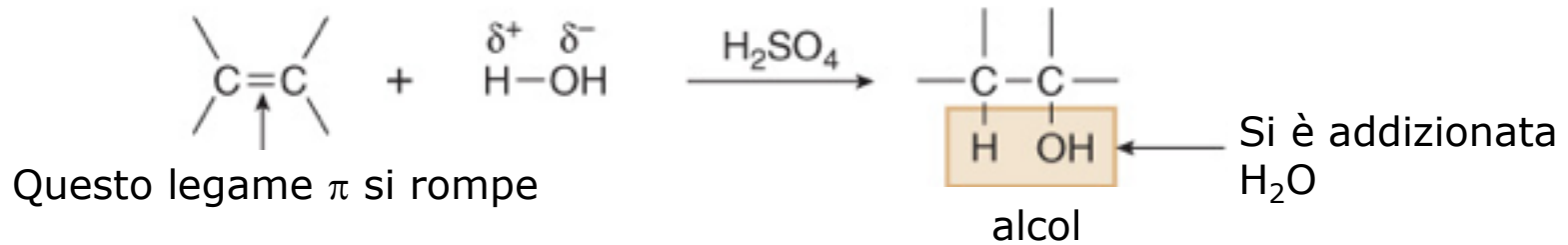
Regioselettività

- E' seguita la regola di Markovnikov. In alcheni non simmetrici l'H si lega al C meno sostituito (quello con più idrogeni) per formare il C+ più stabile

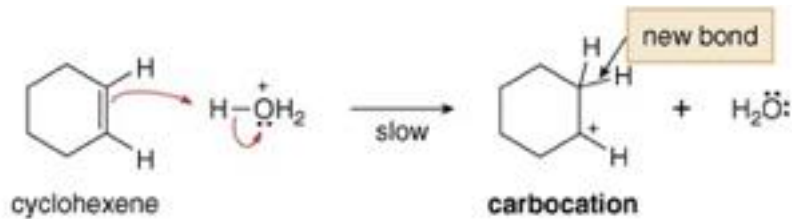
Stereochimica

- L'addizione avviene in sin (H e X dalla stessa parte) e in anti (H e X da parti opposte).

Idratazione—Addizione elettrofila di H₂O

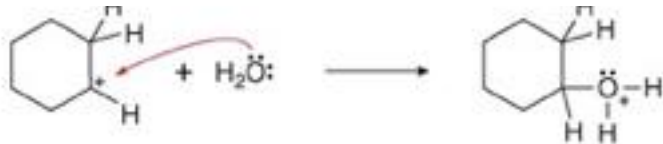


Step [1] L'alchene dona i due elettroni all'H₃O⁺ che si deprotona



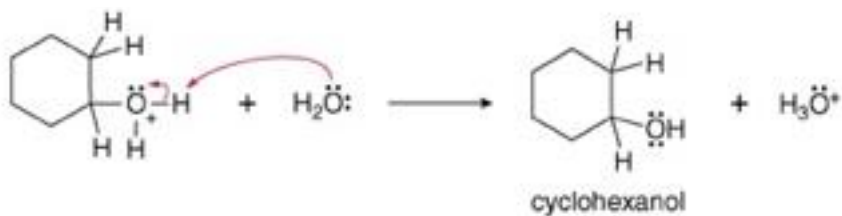
- **Step [1]:** L'alchene (nucleofilo) dona i due elettroni π all'H₃O⁺ con formazione di un legame C-H e un carbocatione, e rottura del legame H-O. Stadio lento.

Step [2] Attacco nucleofilo dell'H₂O al C⁺



- **Step [2]:** H₂O attacca come nucleofilo il C⁺, formando il legame C-O. Stadio veloce

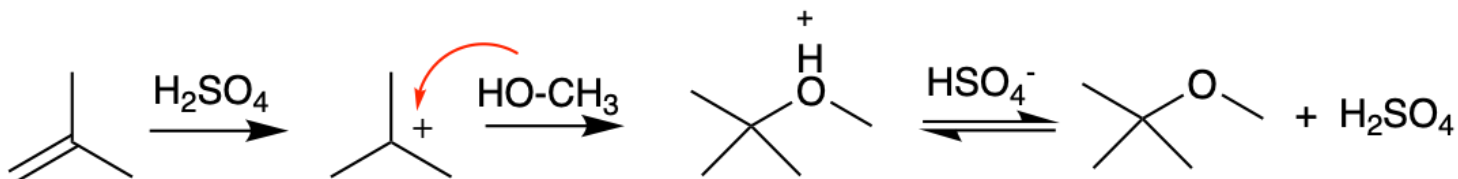
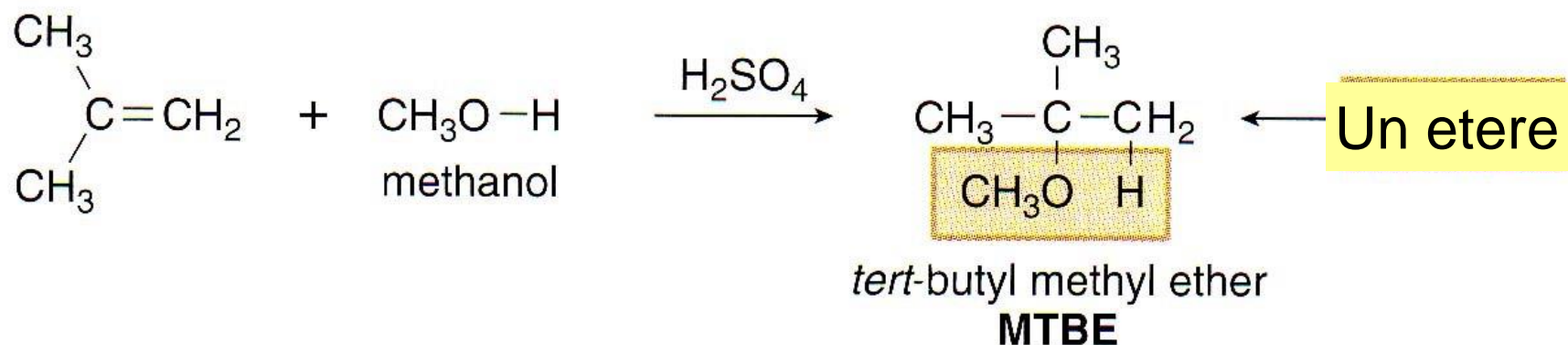
Step [3] Deprotonazione (reazione acido - base)



- **Step [3]:** L'H₂O rimuove il protone rigenerando il catalizzatore acido.

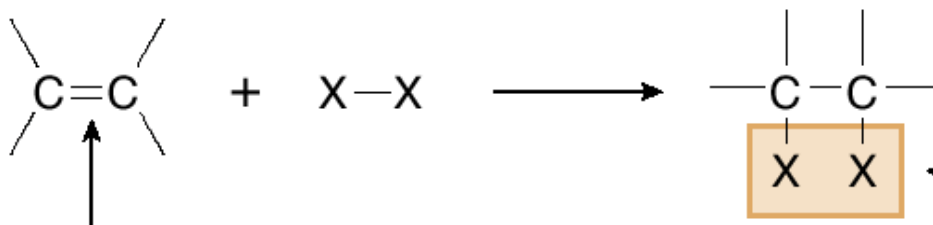
Addizione elettrofila di alcoli

Gli alcoli si addizionano agli alcheni formando eteri con lo stesso meccanismo. Per esempio l'addizione di CH_3OH al 2-metilpropene forma il *tert*-butilmetiletere (MTBE), un additivo per le benzine ad alto numero di ottani.



Alogenazione – Addizione di Alogeni X_2 (Br_2, Cl_2)

Alogenazione



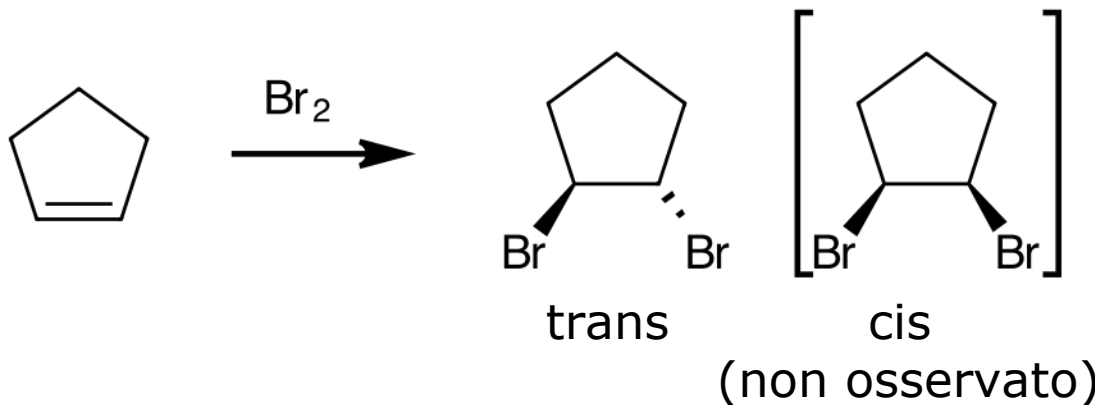
Questo legame π si rompe

Si formano questi 2 legami σ

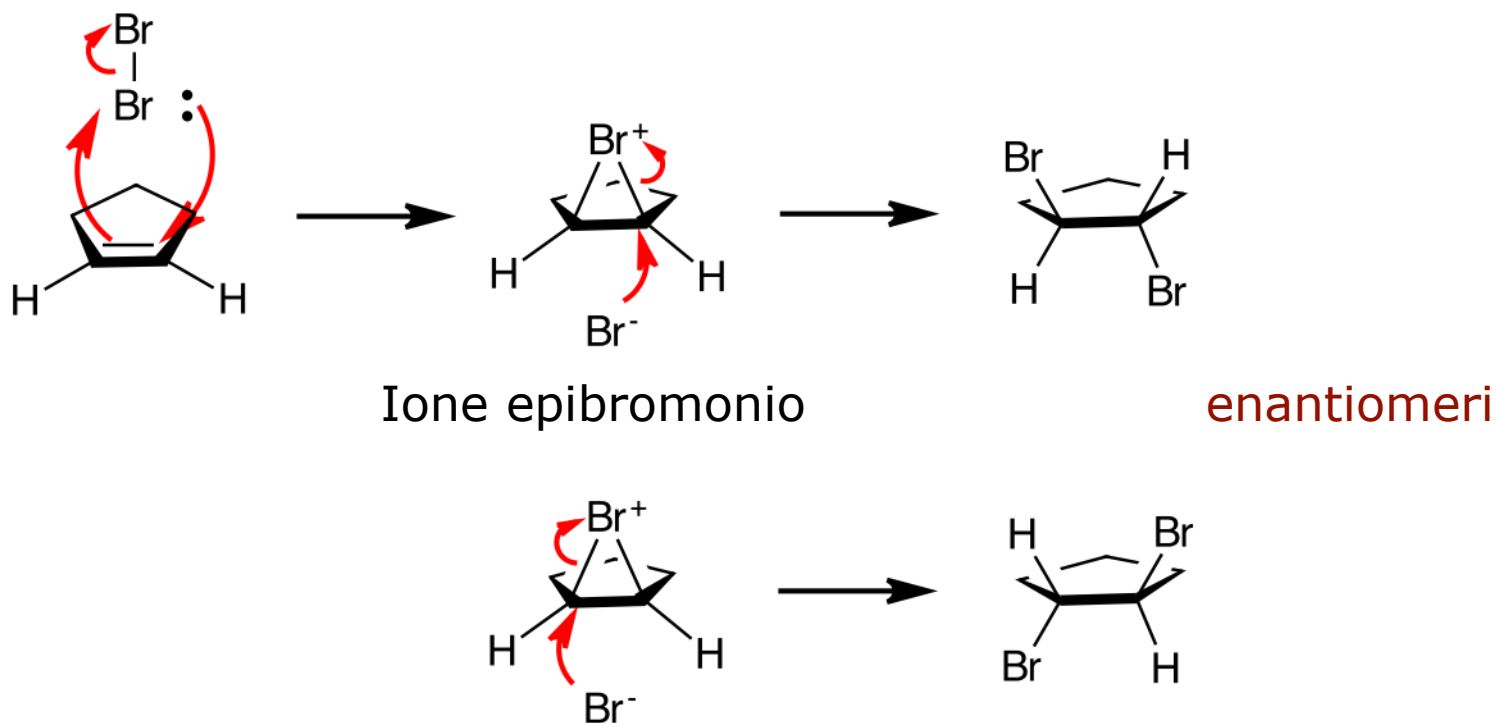
Dialogenuro vicinale

← Si addiziona X_2

Anti addizione

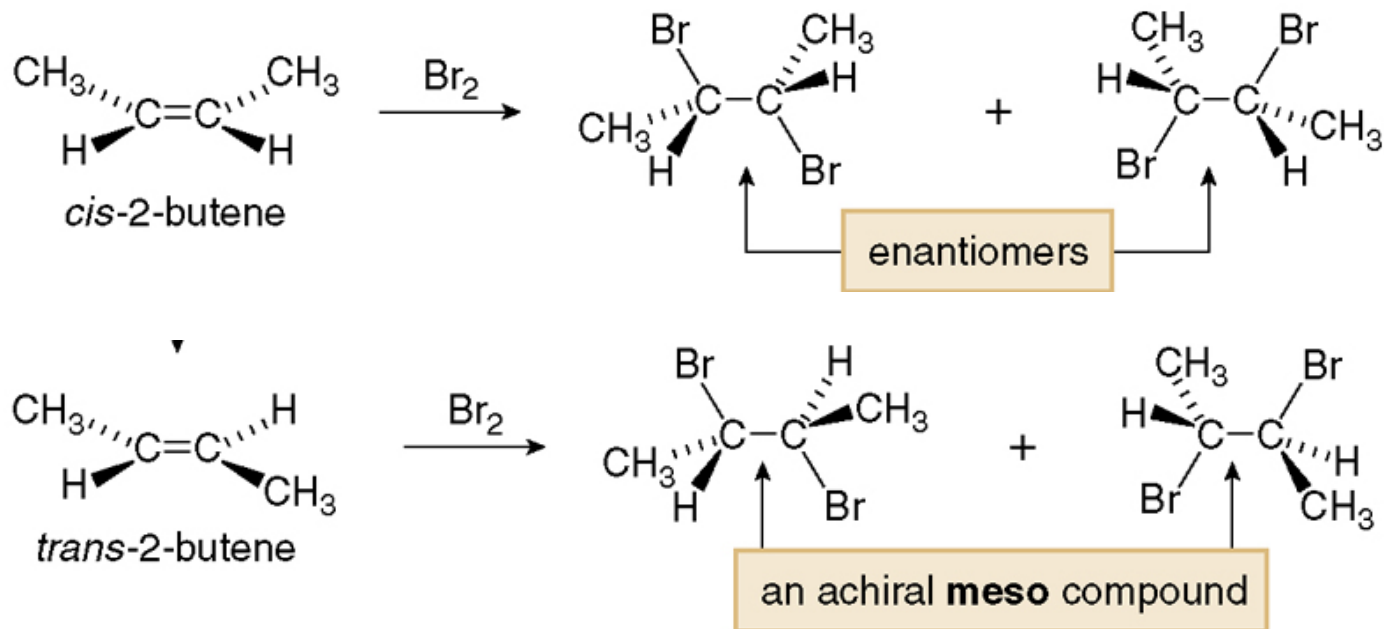


Alogenazione - Meccanismo



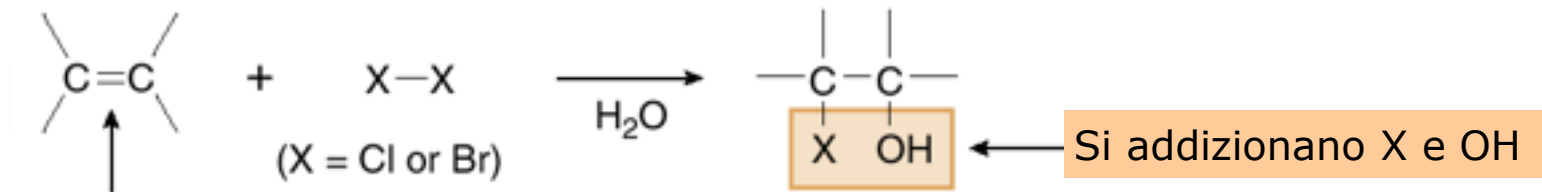
[video](#)

Alogenazione - Stereochimica



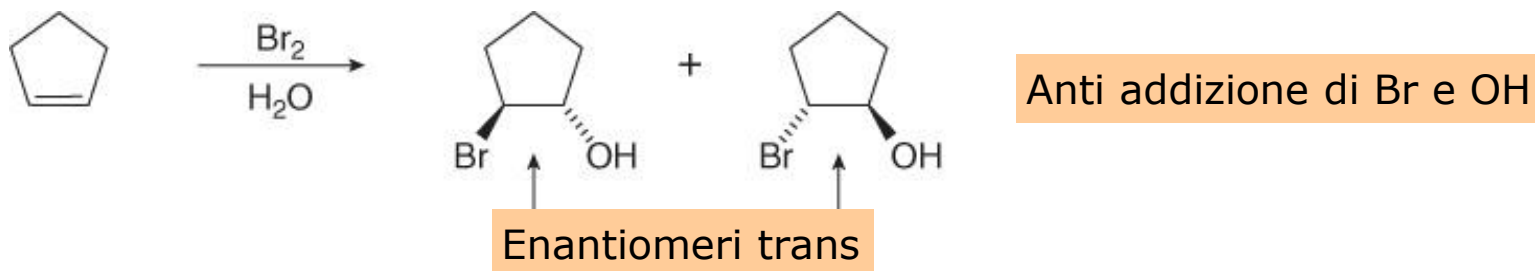
- La reazione è **stereospecifica**.
- Ciascun stereoisomero dell'alchene dà al 100% uno stereoisomero del prodotto finale.
- Questa è una conseguenza del meccanismo, che forma in maniera concertata i due legami C-Br dell'intermedio a tre termini (ione epibromonio)

Formazione di Aloidrine

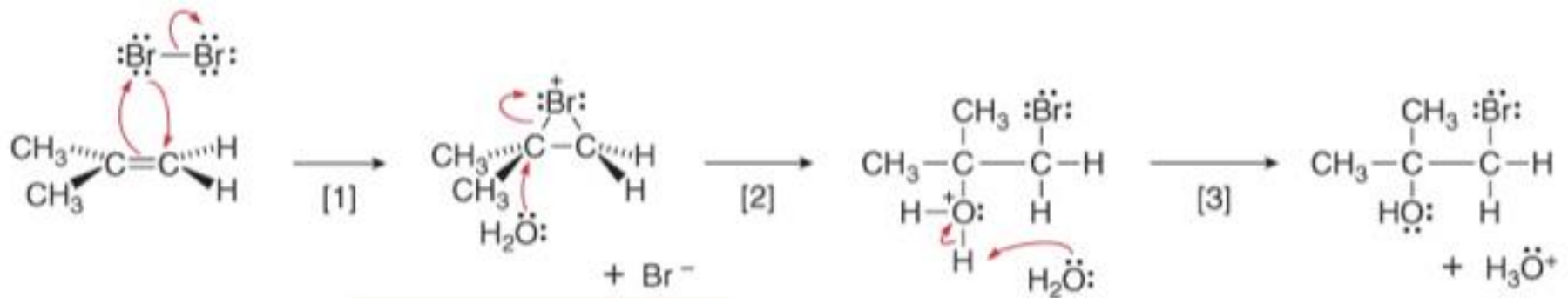


Questo legame π si rompe

H_2O è in eccesso



Formazione di Alidrine

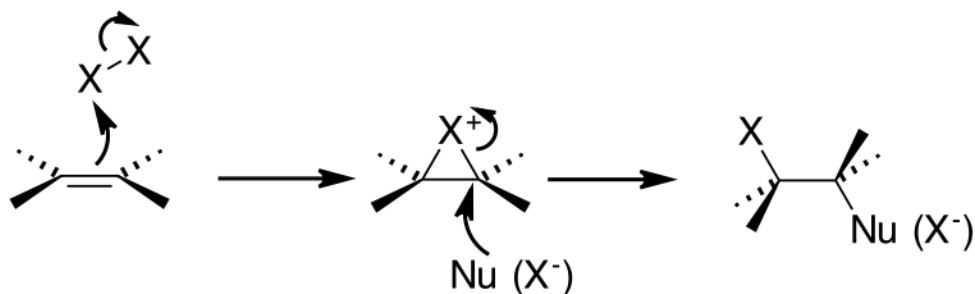


Attacco nucleofilo
al C più sostituito

H_2O è in eccesso

Alogenazione e Formazione di Aloidrini

Sommario



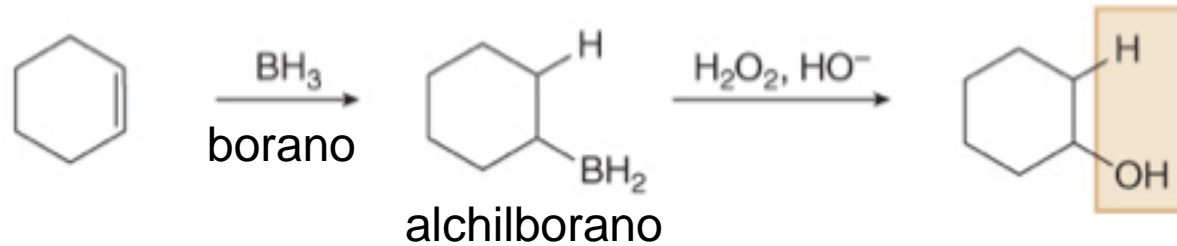
Meccanismo

- Il meccanismo è a due stadi
- Nello stadio lento si forma uno ione alonio a ponte
- Non ci sono riarrangiamenti

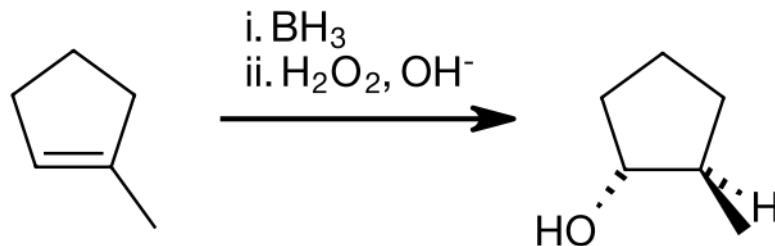
Stereochimica

- **Nel caso di alcheni cis trans (o E,Z) viene mantenuta la loro configurazione nell'intermedio alonio**
- **L'addizione avviene in anti (OH e X da parti opposte).**

Idroborazione – Ossidazione

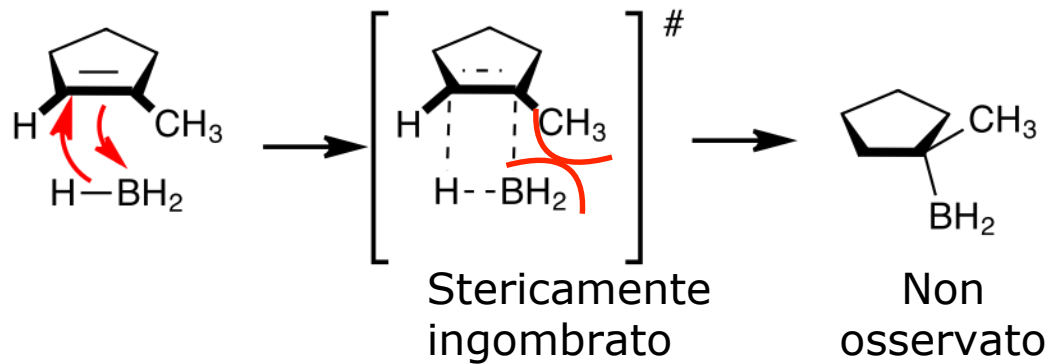
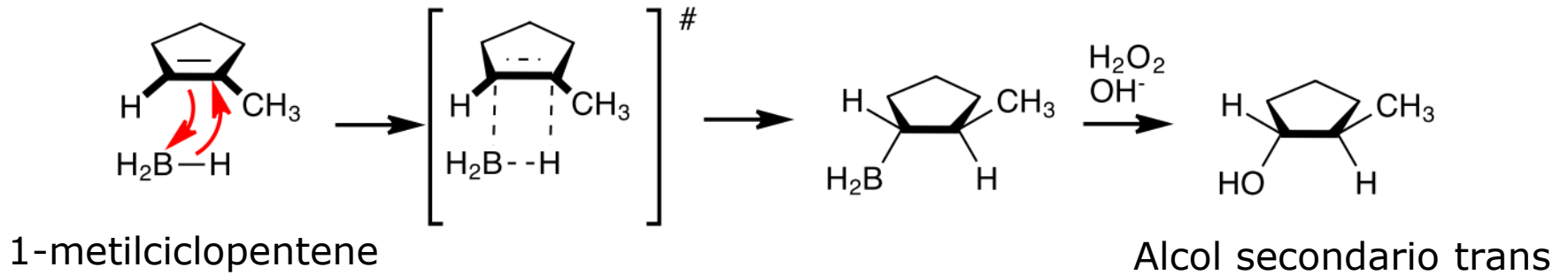


- L'idroborazione è l'aggiunta di borano (BH_3) a un alchene per formare un alchilborano
- L'ossidazione converte il legame C-B dell'alchilborano in C-O, con formazione di un alcol



Regioselettività: anti-Markovnikov
Stereoselettività: addizione sin

Idroborazione – Ossidazione

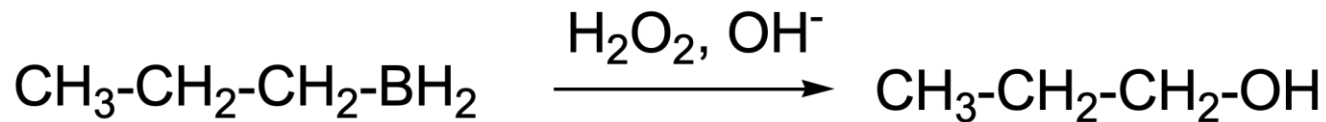


[video](#)

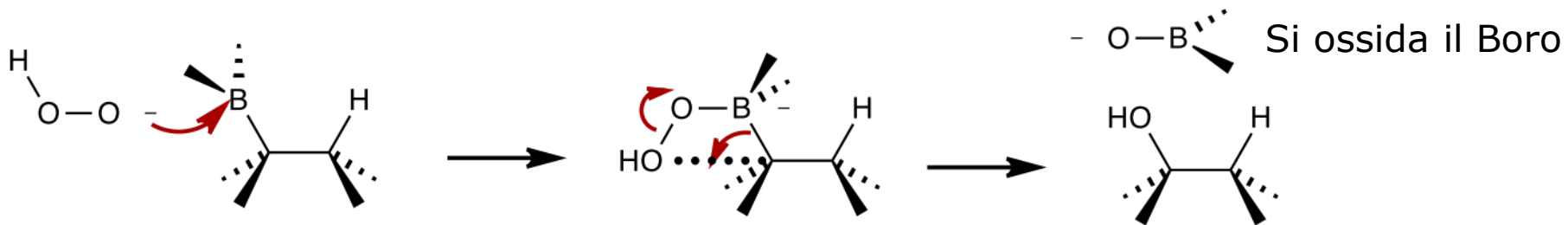
Addizione regioselettiva di BH_3

Idroborazione – Ossidazione

Gli alchilborani si decompongono facilmente in H_2O e se esposti all'aria. Vengono invece ossidati dal perossido di idrogeno in ambiente basico ($\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$).

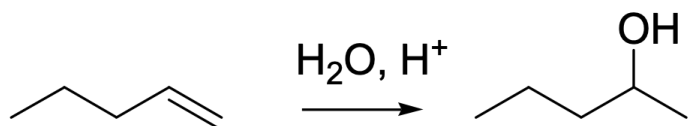


L'ossidazione trasforma il legame C—B in un legame C—O formando un nuovo gruppo OH, con ritenzione di configurazione.

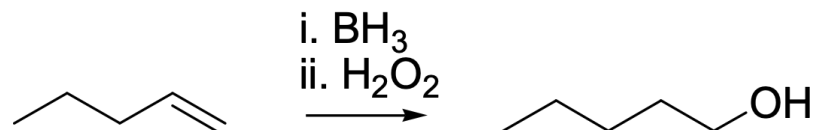


Idroborazione – Ossidazione

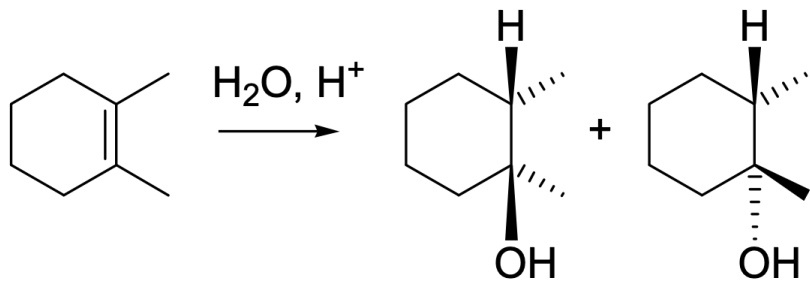
- Il risultato complessivo è una addizione **sin** di H e OH al doppio legame con orientamento “**anti-Markovnikov**” .



Markovnikov



anti-Markovnikov

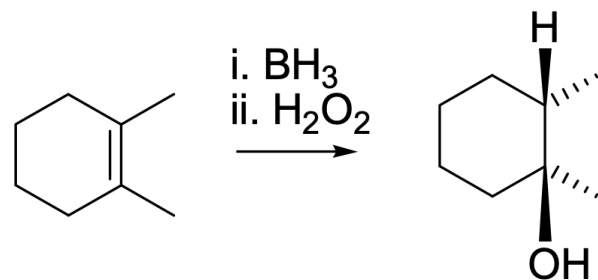


sin

(±)

anti

(±)



sin

(±)

Idroborazione – Ossidazione

- Meccanismo
- Il meccanismo è concertato. H e BH₂ si addizionano simultaneamente
 - Non ci sono riarrangiamenti
- Regioselettività
- Orientamento anti-Markovnikov. In alcheni non simmetrici il gruppo BH₂ si lega al C meno sostituito.
- Stereochimica
- L'addizione del gruppo BH₂ e di H avviene in sin. L'OH sostituisce il BH₂ con ritenzione di configurazione. (Alla fine OH e H sono dalla stessa parte).

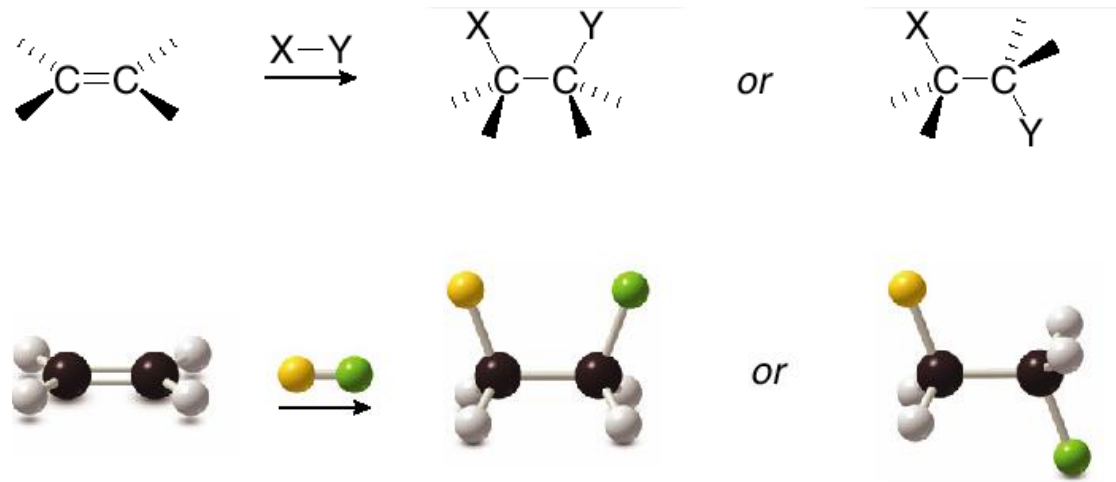
Stereochimica delle reazioni di addizione

Sommario

2 approcci nello spazio

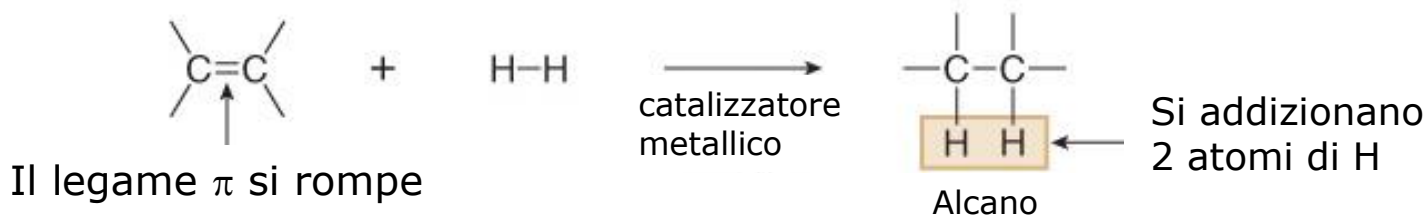
Addizione *sin*

Addizione *anti*

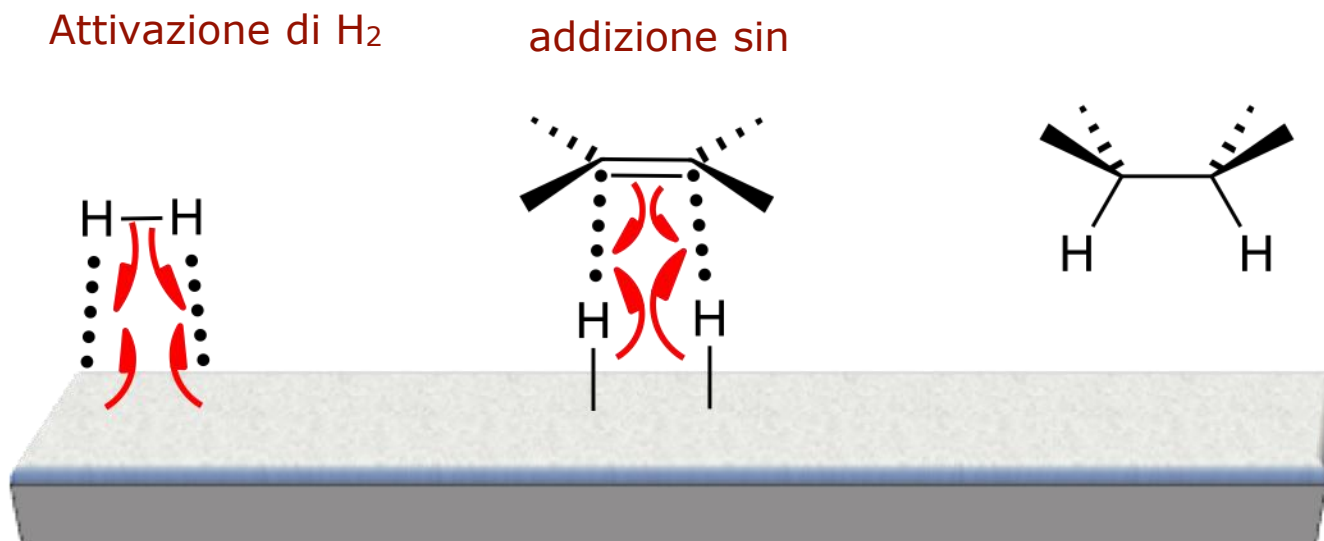


L'addizione *sin* avviene quando i due elementi X e Y si legano dalla stessa parte
L'addizione *anti* avviene quando i due elementi X e Y si legano da parti opposte

Idrogenazione Catalitica

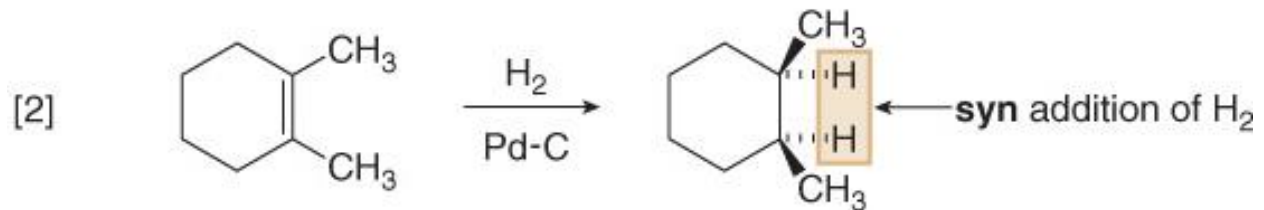
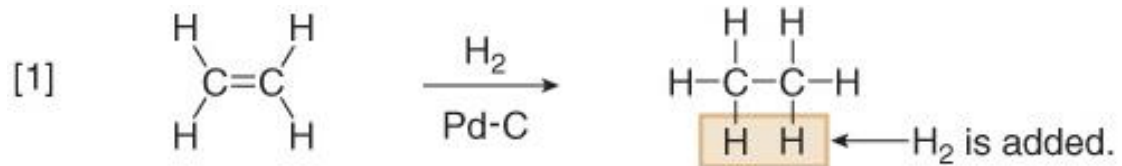


- L'aggiunta di H_2 avviene solo in presenza di un catalizzatore metallico (Pd, Pt, or Ni) assorbito su un support inerte finemente suddivisa, ad esempio carbone.
- H_2 si aggiunge in **sin** perchè la reazione avviene sulla superficie del metallo

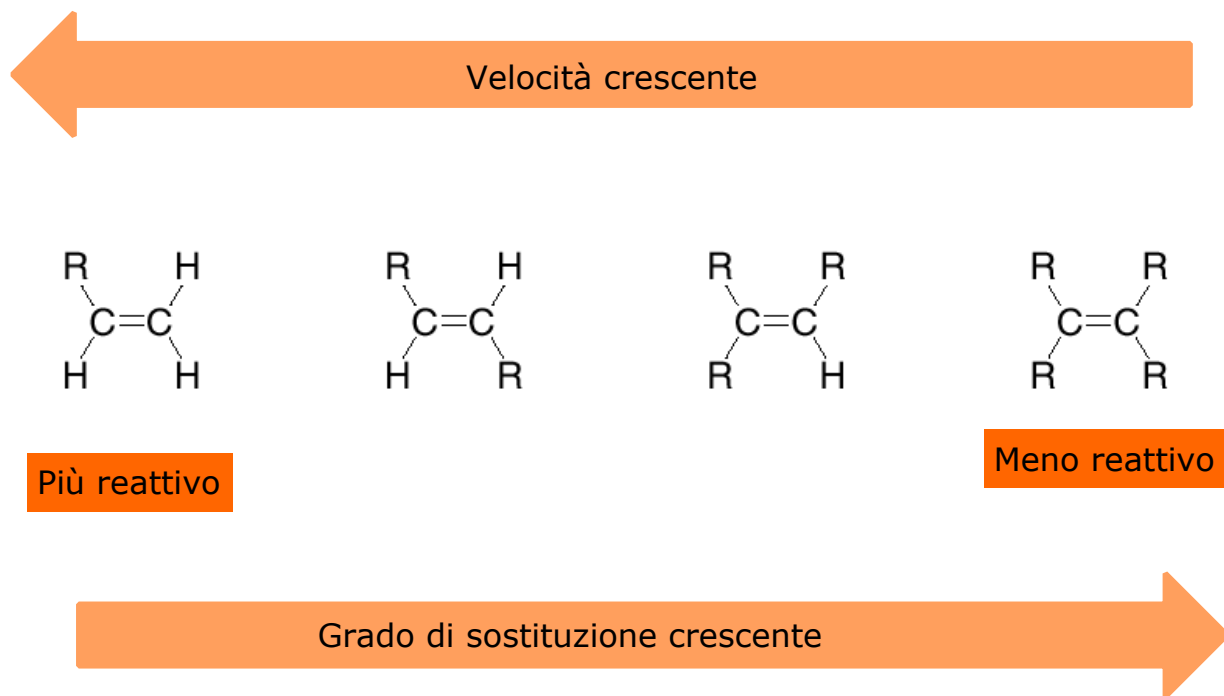


Idrogenazione Catalitica

Esempi



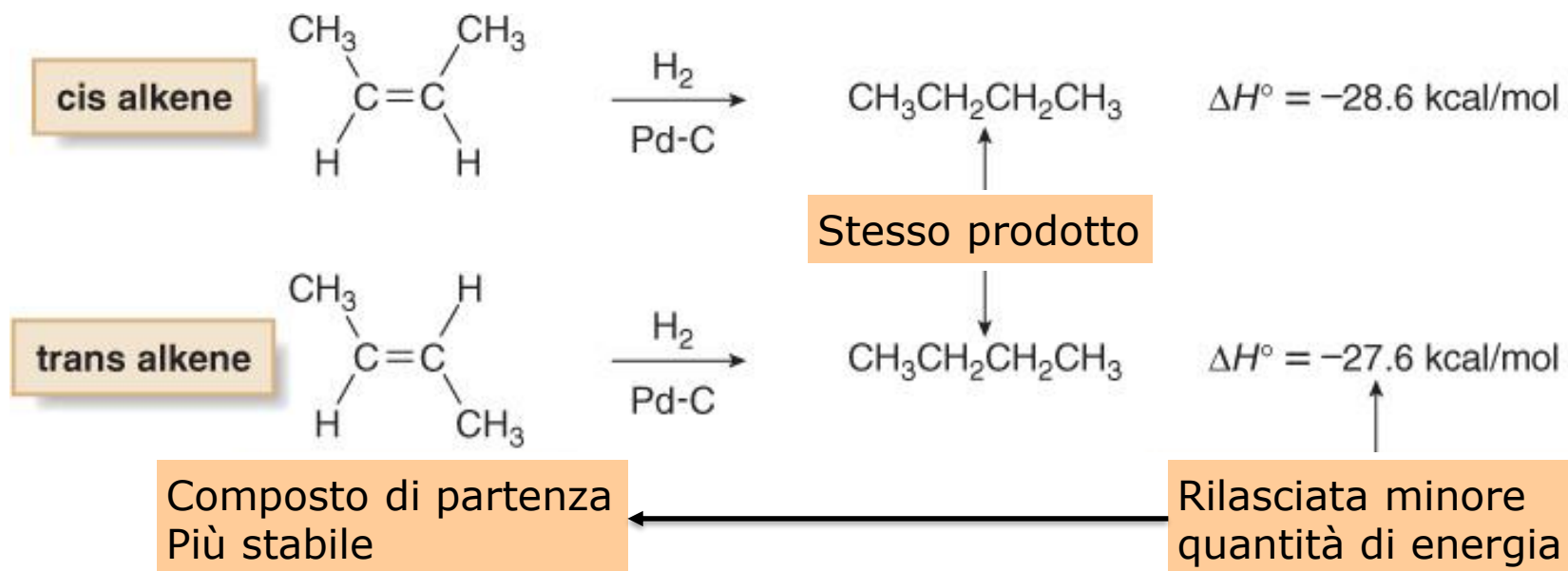
Idrogenazione Catalitica



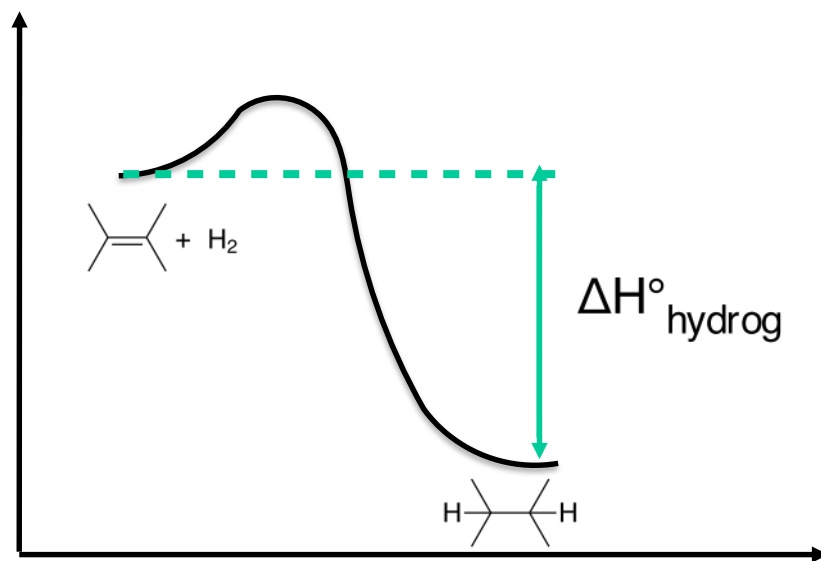
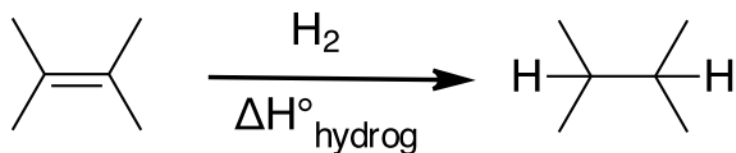
Alcheni meno ingombrati si legano più velocemente alla superficie del catalizzatore e reagiscono quindi più velocemente

Idrogenazione Catalitica

- L'idrogenazione di alcheni è esotermica.
- Il calore di idrogenazione puo' essere usato per misurare la stabilità relativa di due alcheni.



Stabilità di Alcheni



- L'idrogenazione di alcheni è esotermica.
- Il calore di idrogenazione è una misura della stabilità relativa di diversi alcheni.

Stabilità di Alcheni

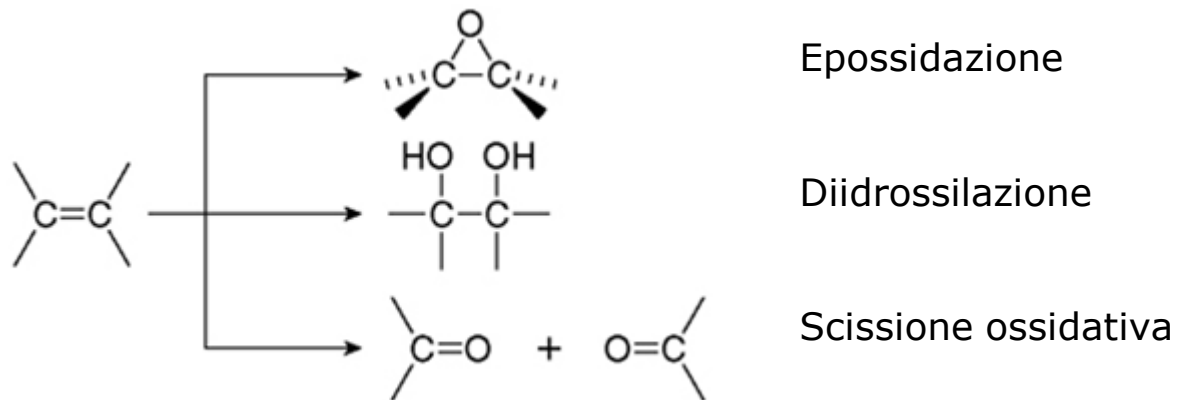
Sostituzione	Alchene	ΔH° idrog (Kcal/mol)	stabilità
Non sostituito	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-32.8	Meno stabile
Monosostituito	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-30.1	
Disostituito	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-28.4	
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (cis)	-28.6	
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (trans)	-27.6	
Trisostituito	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	-26.9	
Tetrasostituito	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-26.6	Più stabile

Ossidazioni

Agenti ossidanti:

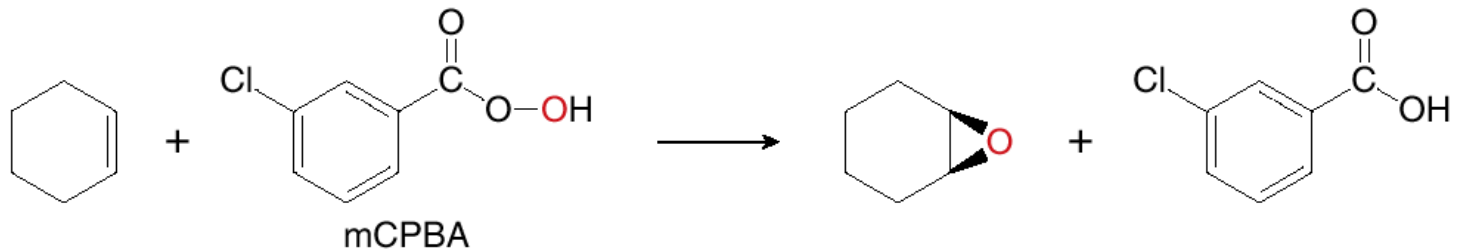
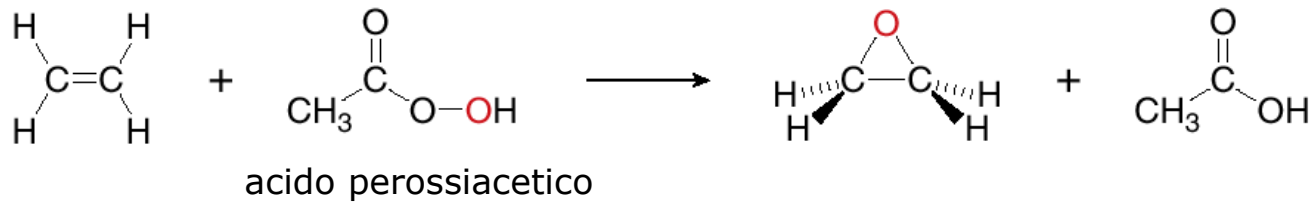
- Reagenti contenenti un legame O—O: O_2 , O_3 , H_2O_2 , $ROOH$, $RCOOOH$.
- Reagenti contenenti legami metallo-ossigeno: $Cr(VI)$, $Mn(VII)$, $Os(VIII)$.

Reazioni:



Eossidazione

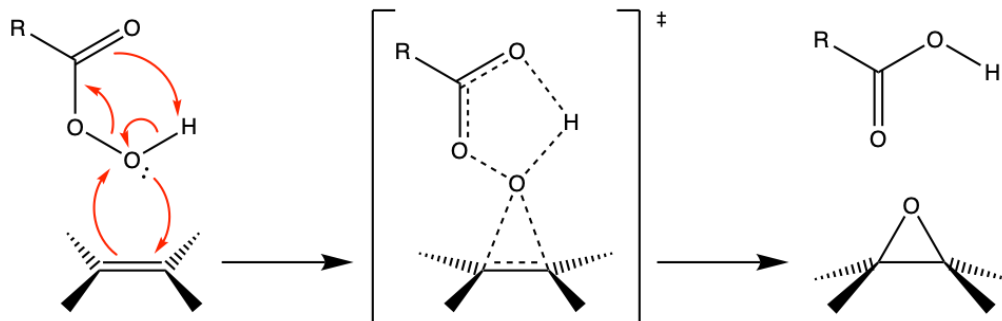
Esempi



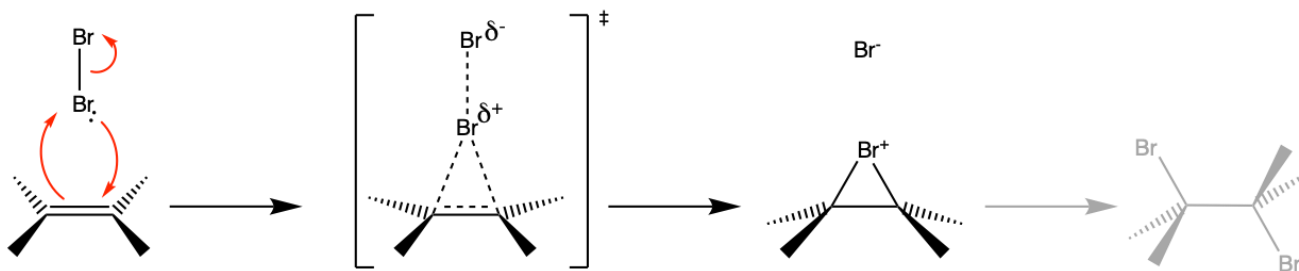
mCPBA: acido meta-Cloroperbenzoico

Epossidazione

Reazione concertata: tutti i legami si rompono/formano in un solo stadio



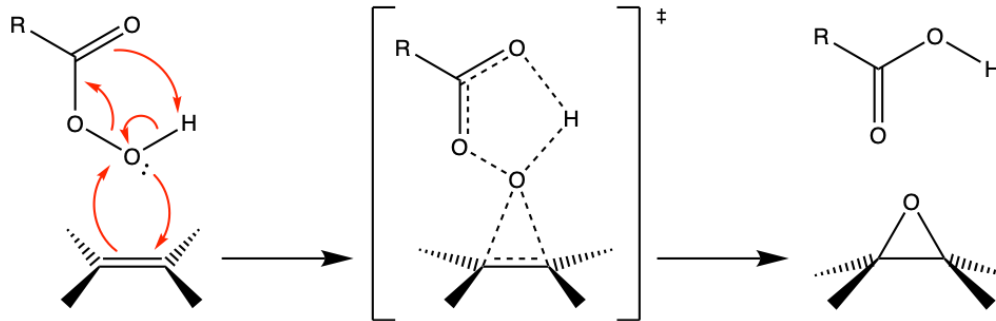
L'epossidazione ha un meccanismo simile all'alogenazione



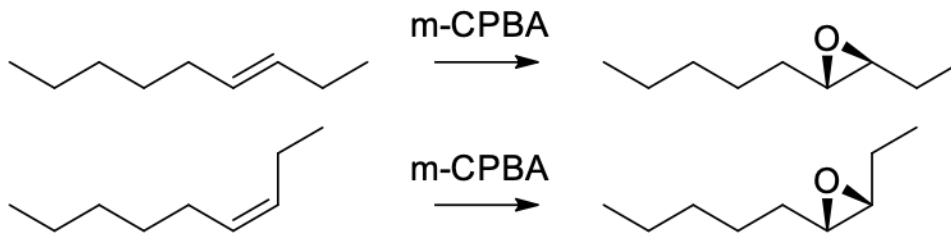
[video](#)

Eossidazione

Reazione concertata: tutti i legami si rompono/formano in un solo stadio.



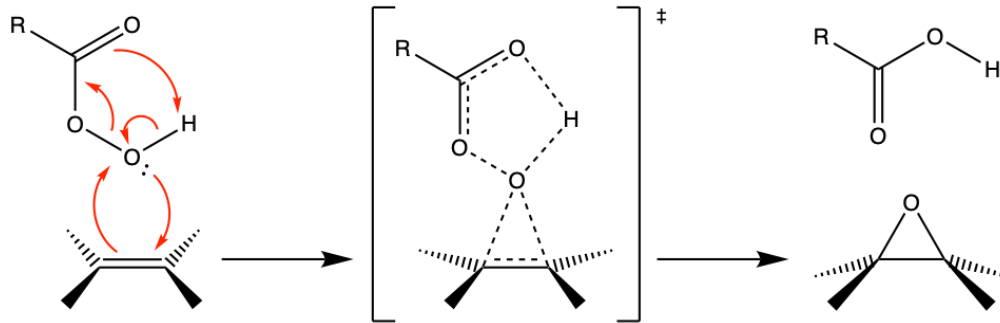
L'epossidazione è **stereospecifica**. Viene mantenuta la stereochimica dei composti di partenza (cis e trans)



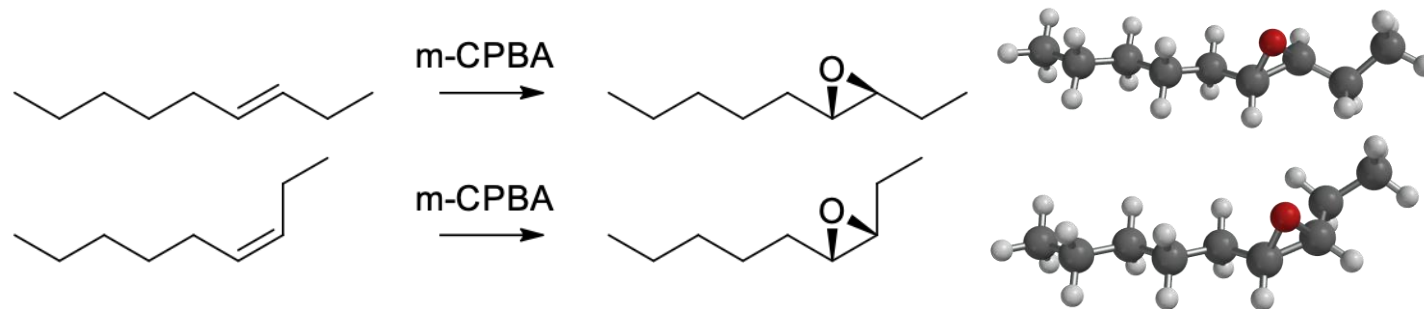
[video](#)

Eossidazione

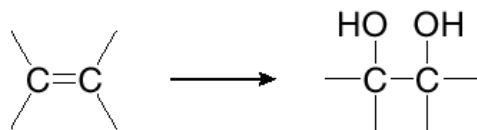
Reazione concertata: tutti i legami si rompono/formano nello stesso stadio



L'eossidazione è stereospecifica.

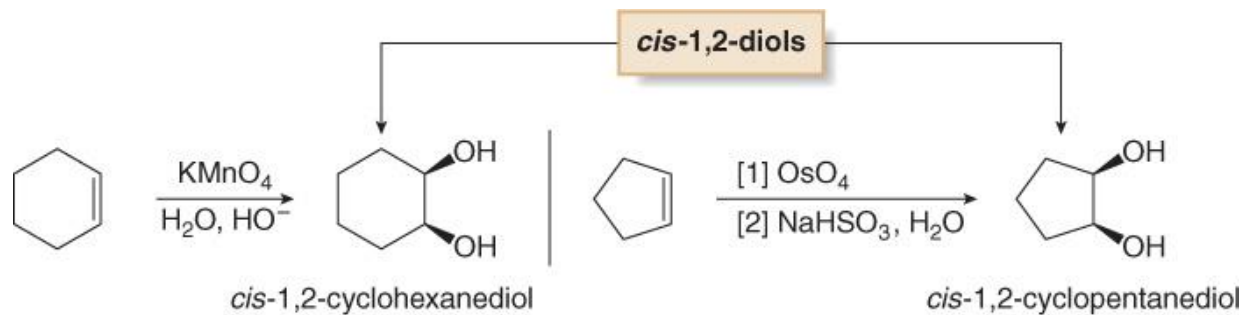


Diidrossilazione

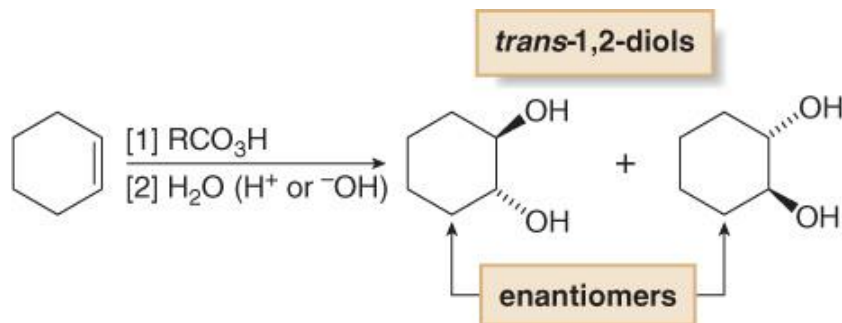


1,2-diolo
diolo vicinale
glicole

Sin diidrossilazione

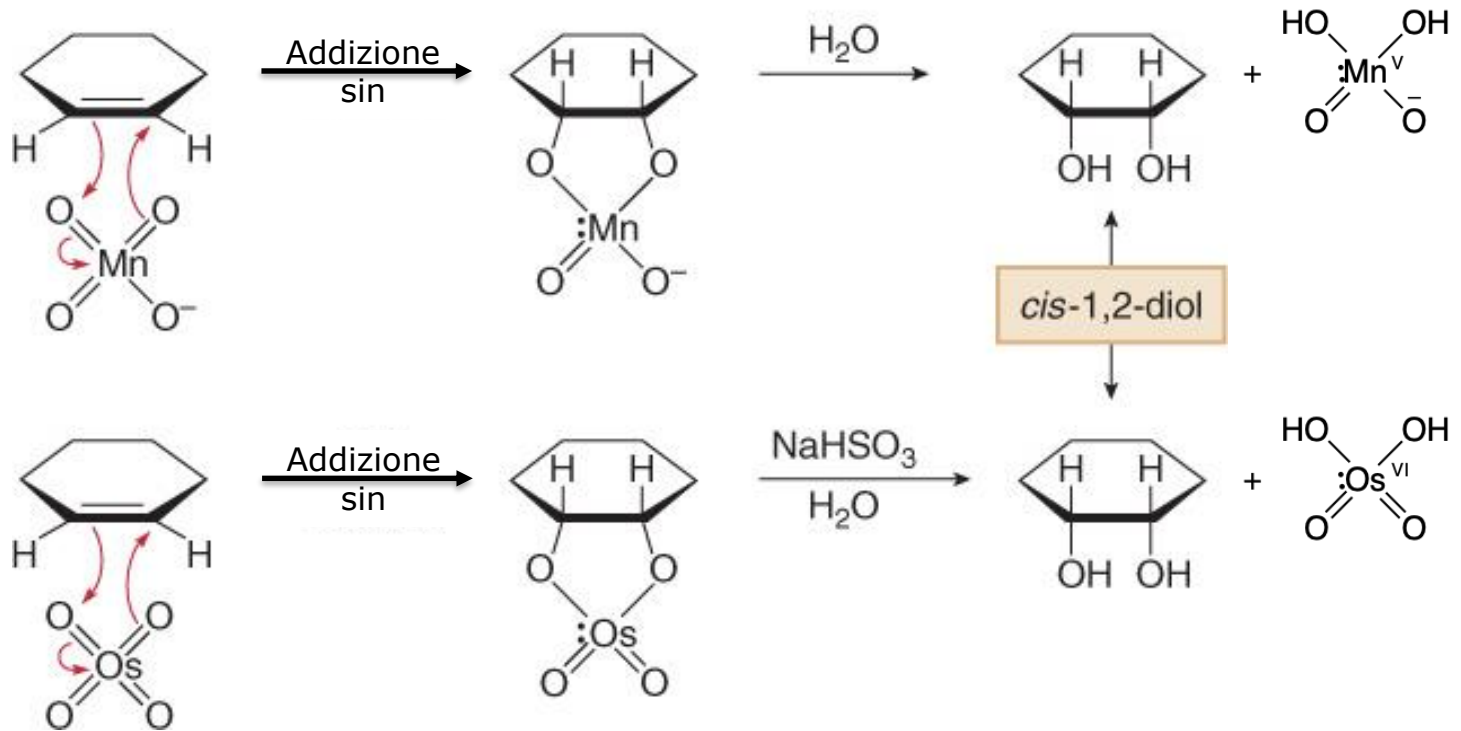


Anti diidrossilazione



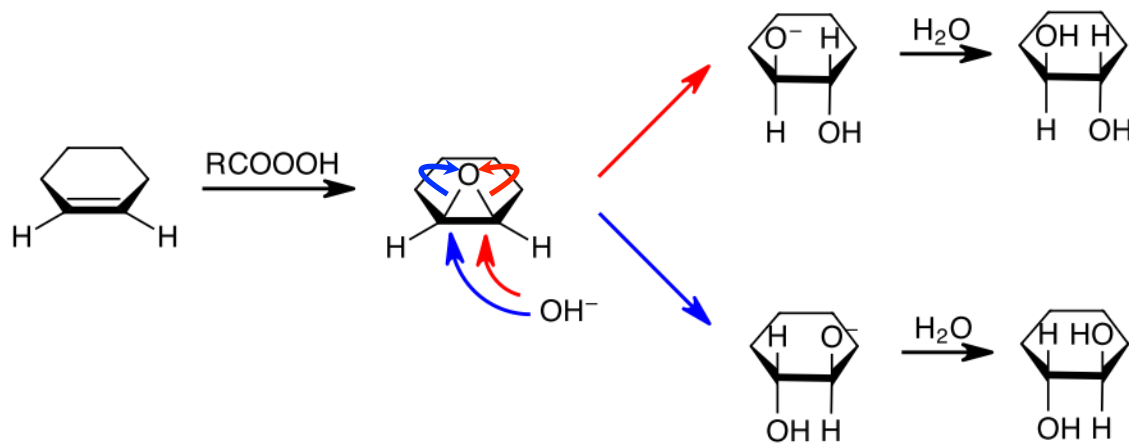
Sin Diidrossilazione

Due atomi di ossigeno si aggiungono dalla stessa parte del C=C



[video](#)

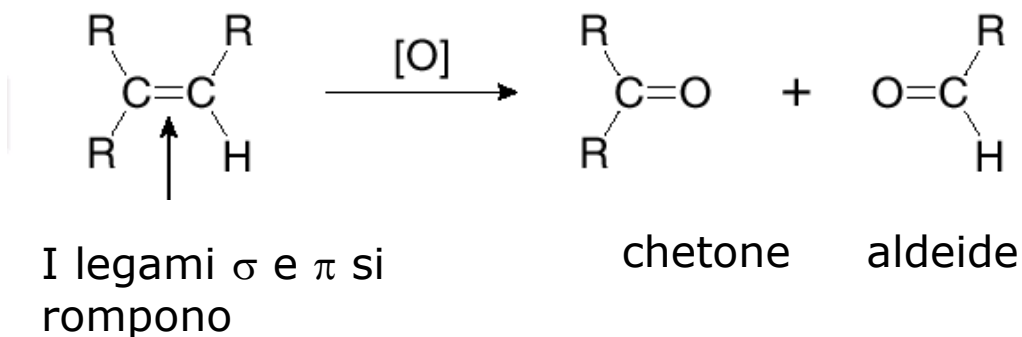
Anti Diidrossilazione



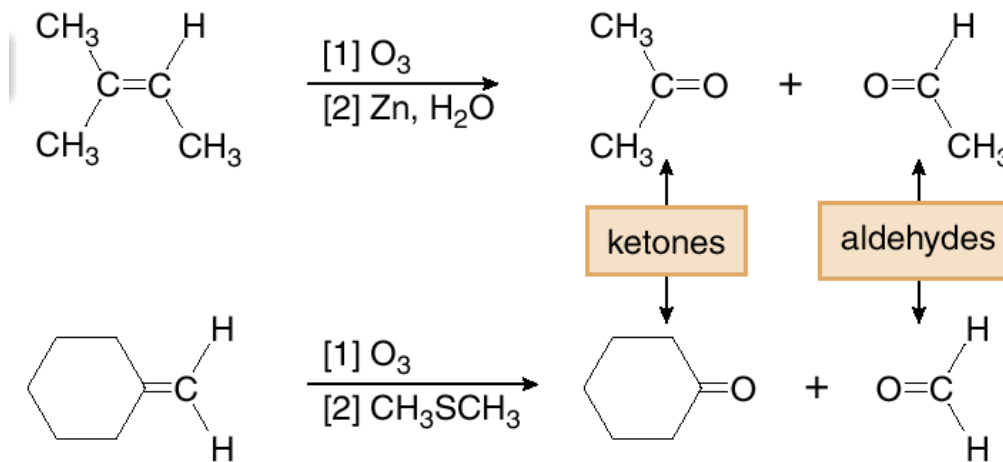
enantiomeri

Scissione Ossidativa

- La scissione ossidativa del C=C rompe sia il legame σ che quello π per formare due composti carbonilici. La scissione con ozono (O_3) è chiamata **ozonolisi**.

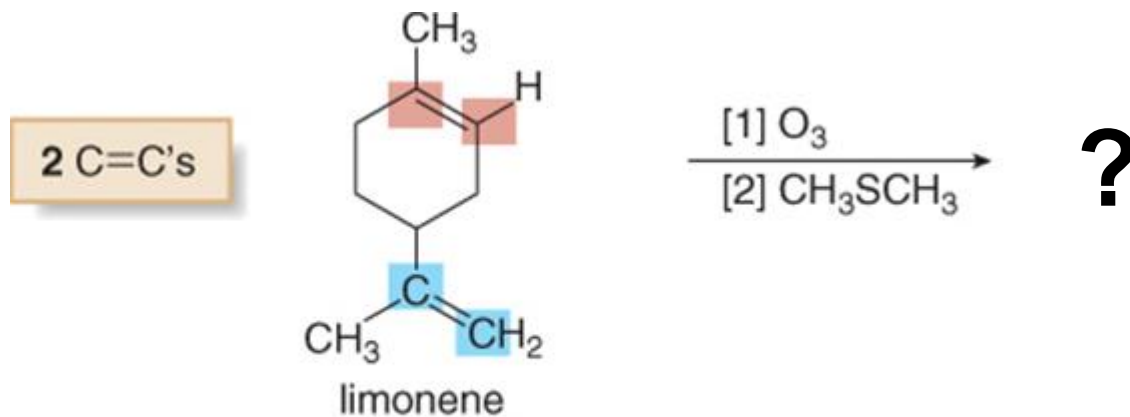


Esempi

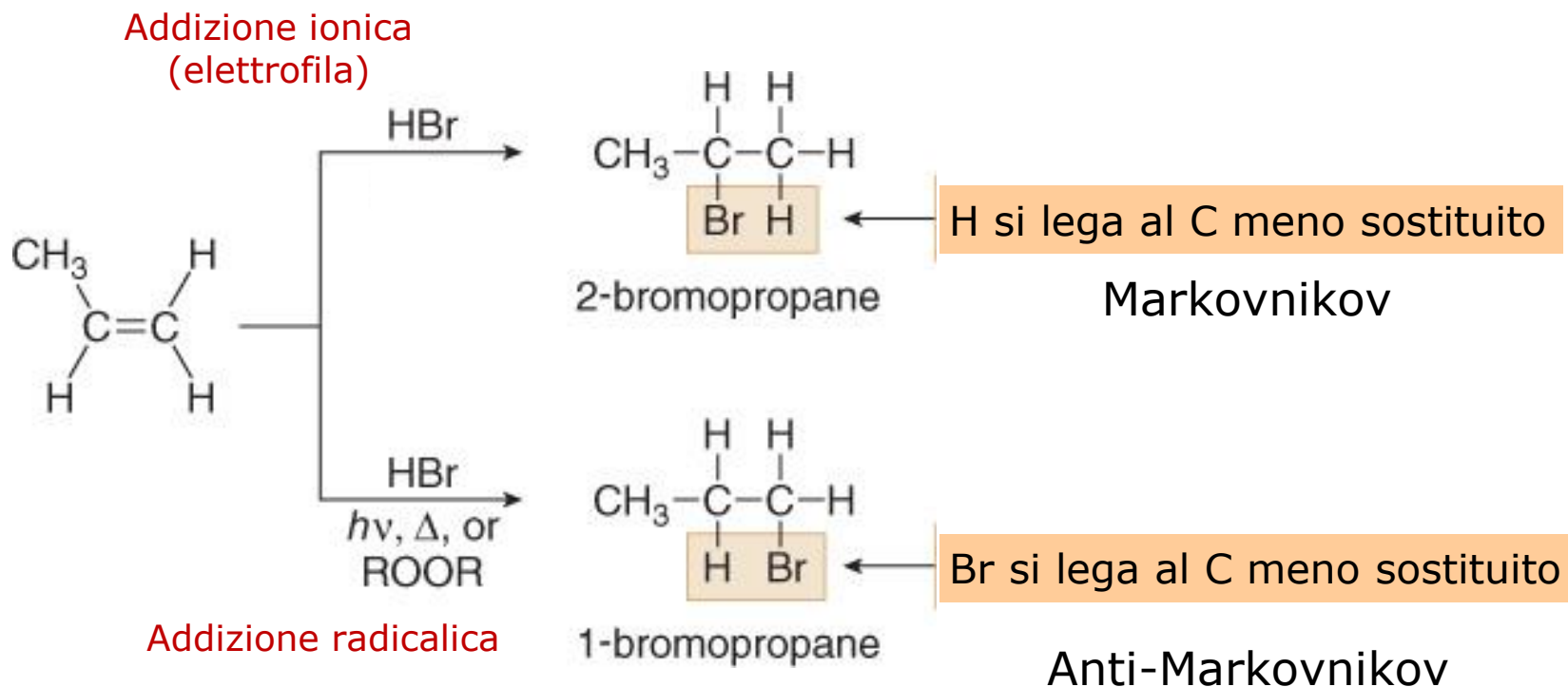


Scissione Ossidativa

Esercizio



Addizione radicalica di HBr al doppio legame



RO-OR perossido organico

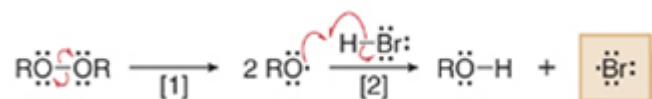
Addizioni radicaliche al doppio legame

Utilità limitata: solo HBr

Reazione a catena

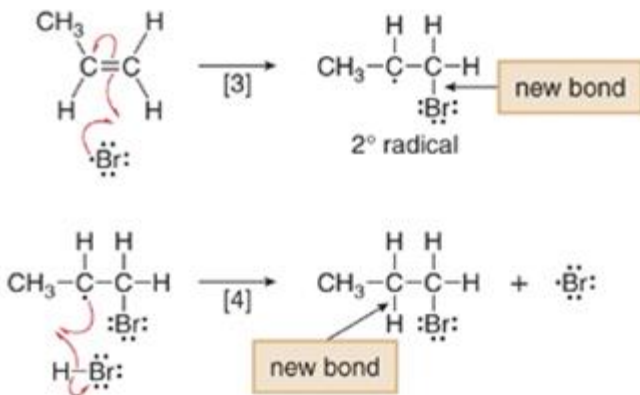
Fase [1]: Inizio

formazione dei radicali Br· in due stadi



Fase [2]: Propagazione

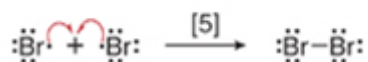
[2a] e [2b]: Si rompe il legame π e si formano i legami σ C-H e C-Br



Per ogni radicale reattivo si forma un nuovo radicale, per molti cicli

Fase [3]: Terminazione

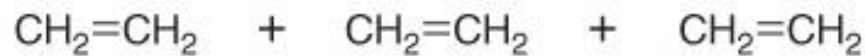
Due radicali si ricombinano per formare un legame σ



Polimeri e Polimerizzazione

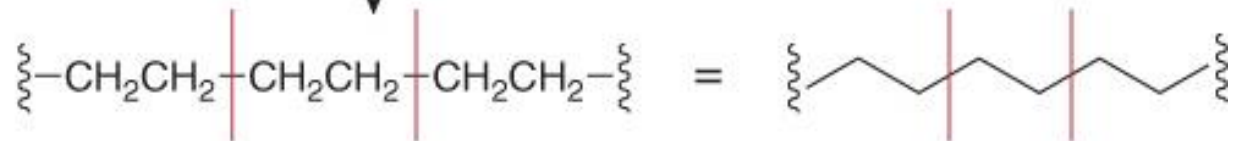
- I **Polimeri** sono macromolecole formate da unità repetitive costituite da piccole molecole chiamate **monomeri**. Fra i polimeri ci sono importanti macromolecole biologiche come proteine, carboidrati e acidi nucleici e polimeri sintetici come polietilene, polivinilcloruro (PVC) e polistirene.
- La **Polimerizzazione** consiste nell'unione di molti monomeri. Ad esempio la polimerizzazione dell'etilene forma il polietilene, una plastica usata per molti contenitori e per borse di plastica.

Etilene
monomero



↓ polymerization

Polimero

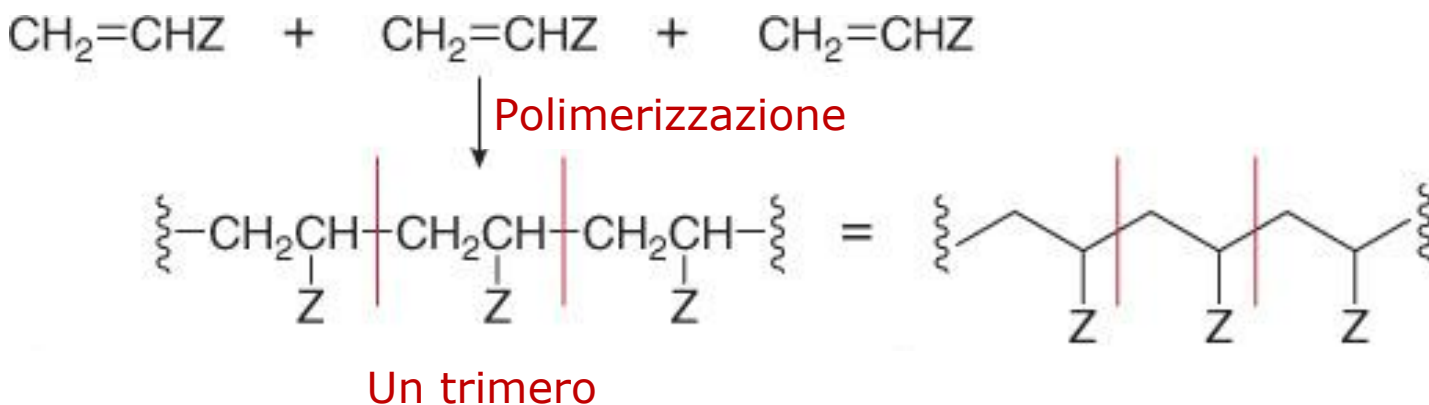


3 unità legate

Polietilene
(PE)

Polimeri e Polimerizzazioni

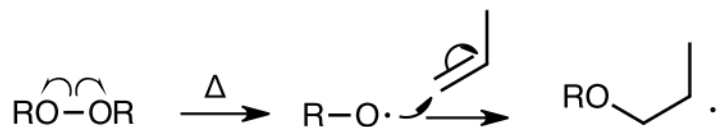
- Molti derivati dell'etile di struttura generale $\text{CH}_2=\text{CH-Z}$ sono usati come monomeri.
- La natura di Z determina le proprietà fisiche del polimero risultante.
- La polimerizzazione di $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ fornisce generalmente polimeri con un gruppo Z ogni due atomi di C della catena.



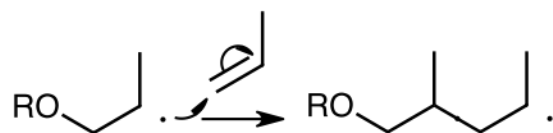
Polimeri e Polimerizzazioni

Polimerizzazione Radicalica

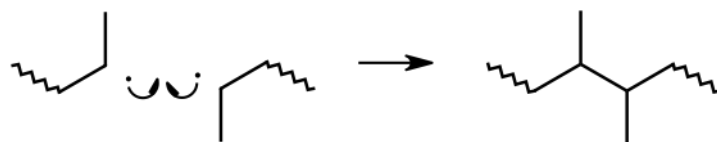
(con un iniziatore radicalico, es RO-OR)



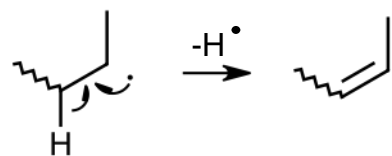
Inizio



Propagazione

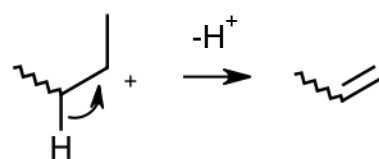
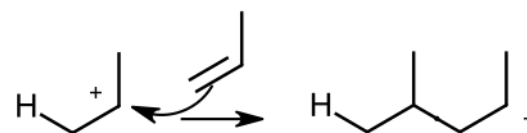
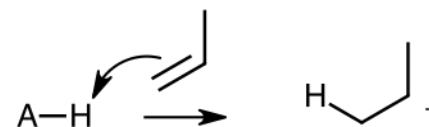


Terminazione



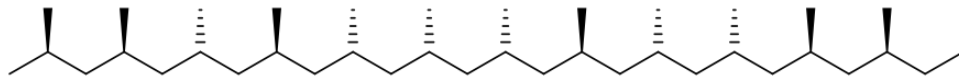
Polimerizzazione Cationica

(con un acido di Bronsted o Lewis
es. $AlCl_3$, $TiCl_3$)

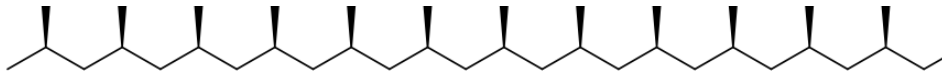


Il radicale/catione più sostituito si addiziona al terminale meno sostituito del monomero, in un processo detto polimerizzazione **testa-coda** .

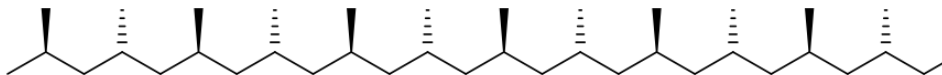
Polimeri e Polimerizzazione



Atattico (polimerizzazione radicalica)



Isotattico (TiCl_3 , AlEt_2Cl)



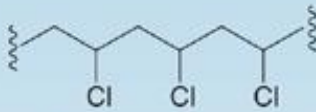

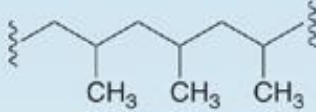
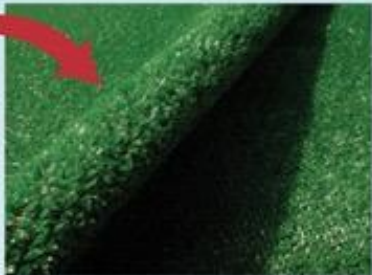



Sindiotattico (TiCl_4 , AlR_3)

Polimeri stereoregolari con catalizzatori di Ziegler-Natta

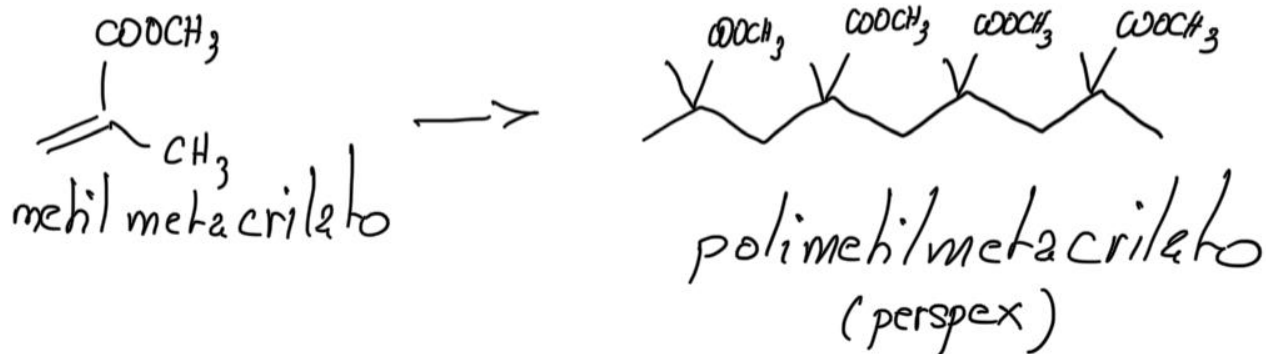
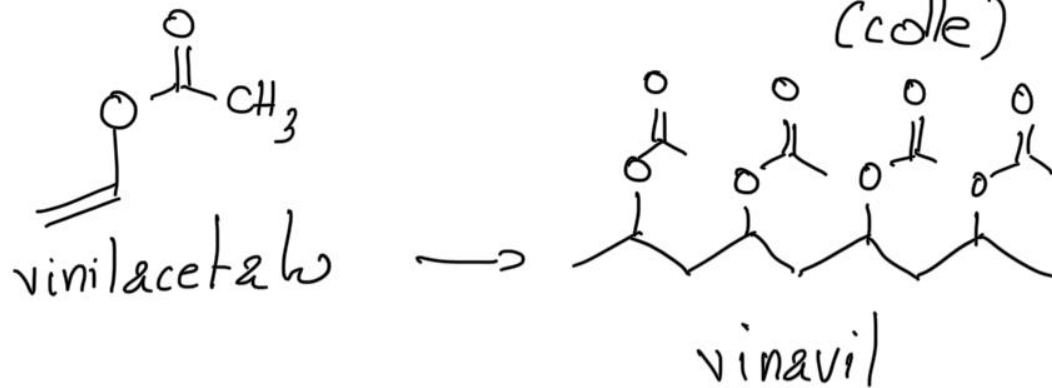
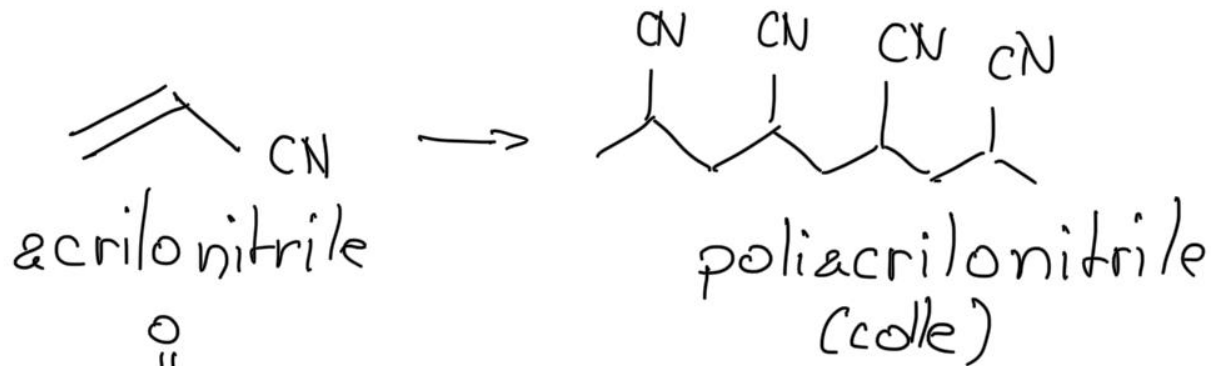
Polimeri e Polimerizzazione

Table 15.2

Common Industrial Monomers and Polymers

Monomer	Polymer	Consumer product
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ vinyl chloride	 poly(vinyl chloride) PVC	 PVC pipes
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ propene	 polypropylene	 polypropylene carpeting
$\text{CH}_2=\text{CH}$  styrene	 polystyrene	 Styrofoam products

Polimeri e Polimerizzazione



Alcheni importanti

