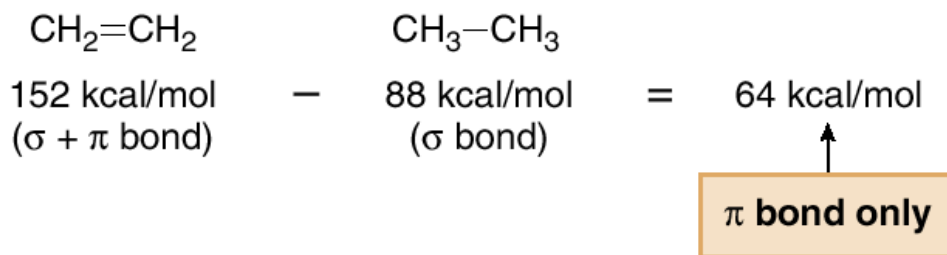
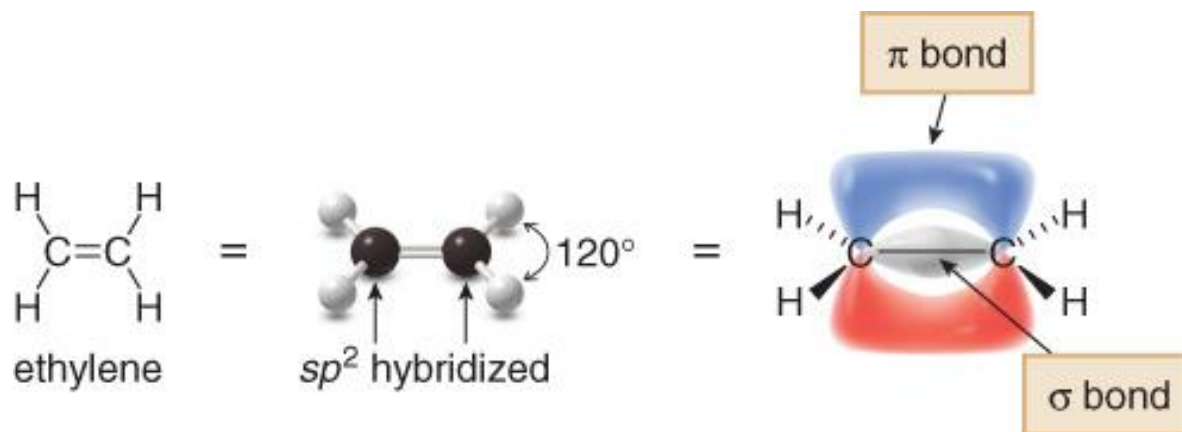


Alcheni (Olefine)

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 sono 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.

Alcheni - Nomenclatura

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

La desinenza diventa **ene**

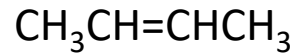
	IUPAC	Comune
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	etene	etilene
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	propene	propilene
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpropene	isobutene

Isomeria costituzionale

(Isomeria di posizione)



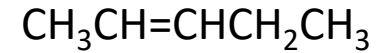
1-butene



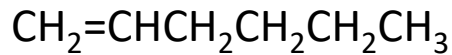
2-butene



1-pentene



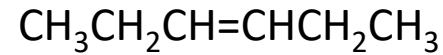
2-pentene



1-esene



2-esene



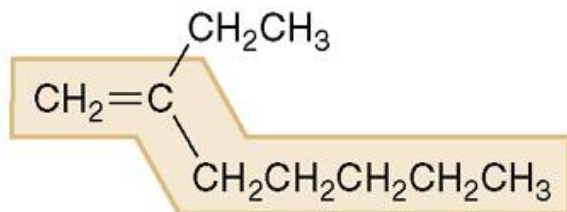
3-esene

1-butene , 1-pentene e 1-esene sono **alcheni terminali**

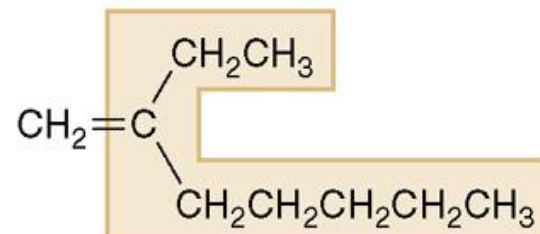
2-butene , 2-pentene, 2-esene e 3-esene sono **alcheni interni**

Nomenclatura IUPAC

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



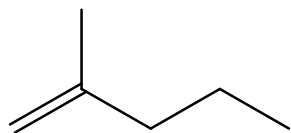
7 atomi di C: Eptene



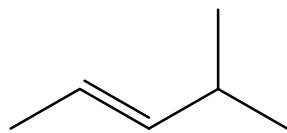
8 atomi di C ma non contiene il C=C

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



2-metil-1-pentene

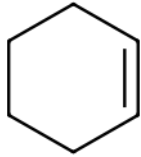


4-metil-2-pentene

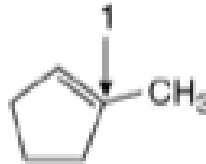
Dare al C=C e al sostituito il numero più basso possibile; ha priorità il C=C

Nomenclatura IUPAC

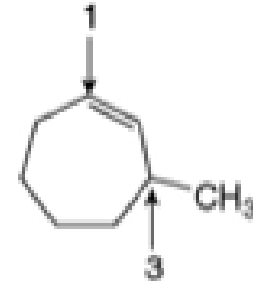
Cicloalcheni



cicloesene



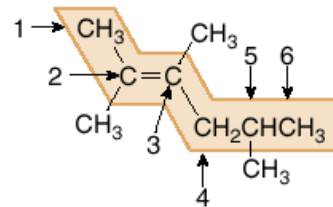
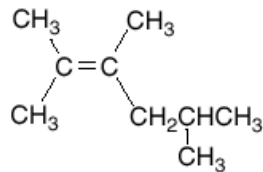
1-metilciclopentene



3-metilcicloeptene

Numero più basso possibile al C=C e al sostituente

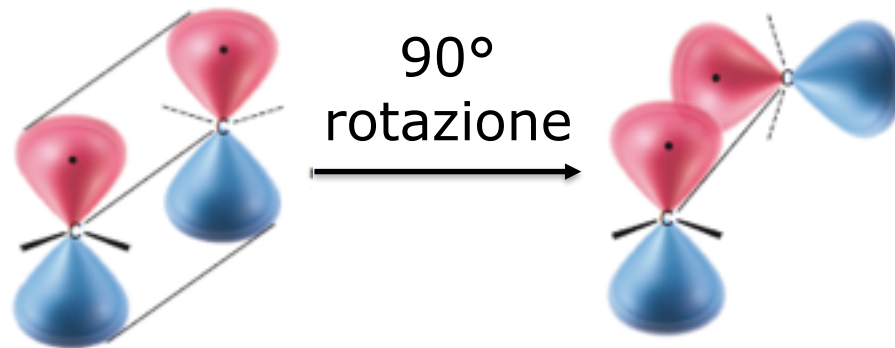
Esercizio:



2,3,5-trimetil-2-esene

Struttura e Legame

La rotazione intorno al legame C=C è ristretta



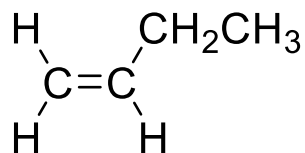
Con la rotazione di 90° gli orbitali p perdono la sovrapposizione (diventano ortogonali) e il legame π si rompe.

Stereoisomeria

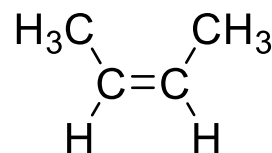
Isomeria Geometrica cis-trans

Stereoisomeri: molecole con la stessa formula bruta, la stessa costituzione, ma una diversa disposizione dei gruppi nello spazio

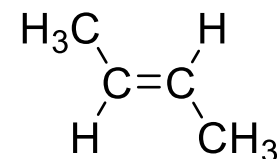
Formule di Lewis



1-butene

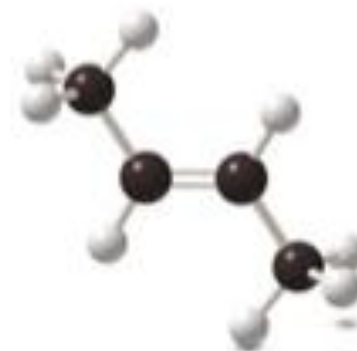
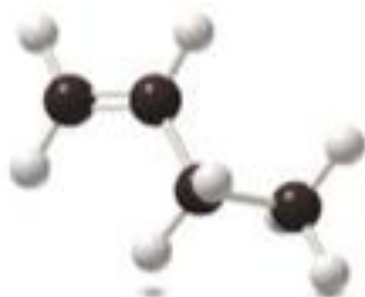
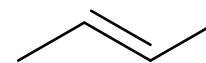
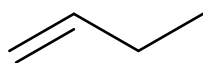


cis-2-butene

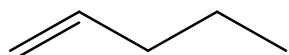


trans-2-butene

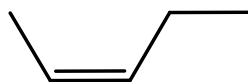
Formule a zig-zag



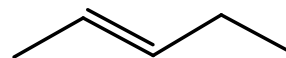
Isomeria costituzionale e stereoisomeria



1-pentene



cis-2-pentene



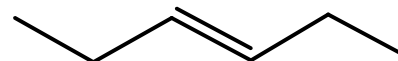
trans-2-pentene



1-esene

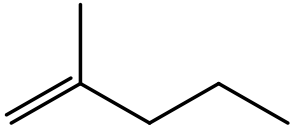


cis-3-esene

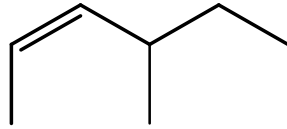


trans-3-esene

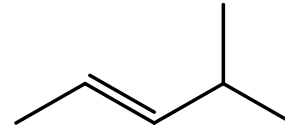
Isomeria Geometrica



2-metil-1-pentene



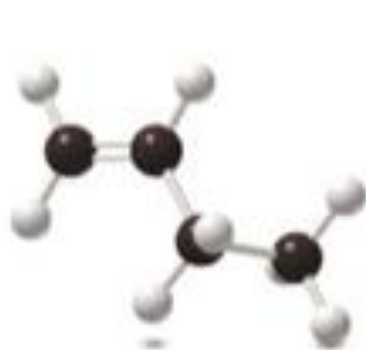
cis-4-metil-2-esene



trans-4-metil-2-pentene

- Un alchene terminale non può avere isomeri geometrici cis e trans
- L'isomeria geometrica degli alcheni esiste solo se ogni C sp² del doppio legame ha due sostituenti diversi
- Il nome IUPAC dell'alchene deve essere preceduto dal prefisso cis o trans

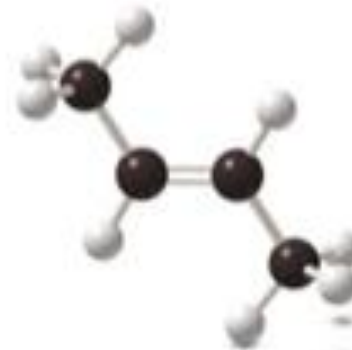
Isomeria Geometrica



1-butene



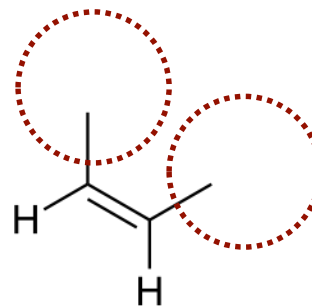
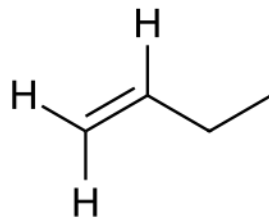
cis-2-butene



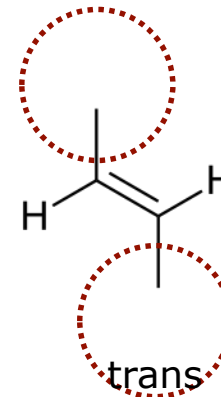
trans-2-butene

Tensione
sterica

Nessuna
interazione



cis



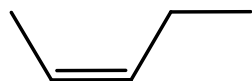
trans

[modelli 3D](#)

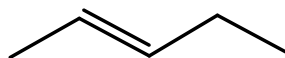
Stabilità crescente

Nomenclatura *E/Z* per alcheni tri- e tetrasostituiti

La notazione *cis*, *trans* si usa solo per alcheni interni disostituiti $RCH=CHR'$

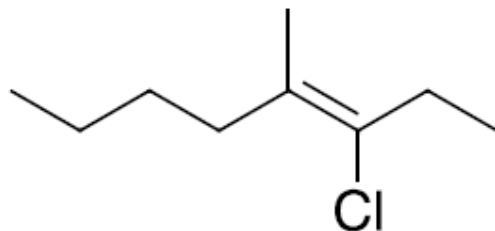


cis-2-pentene



trans-2-pentene

La notazione *E*, *Z* è invece generale, e si deve usare per alcheni tri- e tetrasostituiti



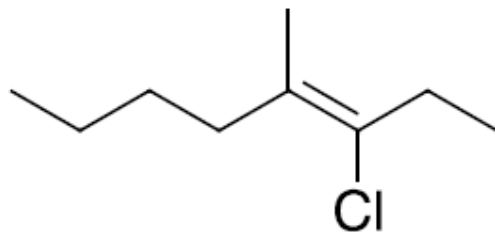
cis o *trans*?

Non si può dire

Nomenclatura *E/Z* per alcheni tri- e tetrasostituiti

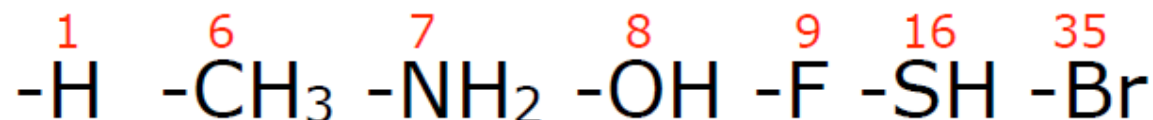
Regole

1. Considerare separatamente i due C(sp²) del doppio legame
2. Assegnare un ordine di priorità ai sostituenti di ciascun C(sp²) usando le regole CIP (Cahn Ingold Prelog)

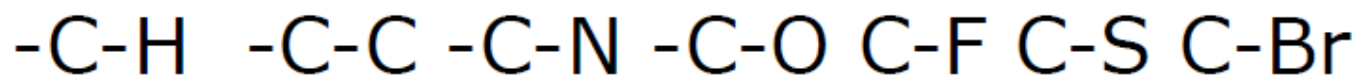


Regole di priorità

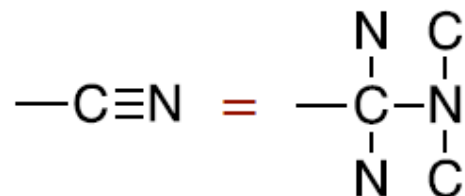
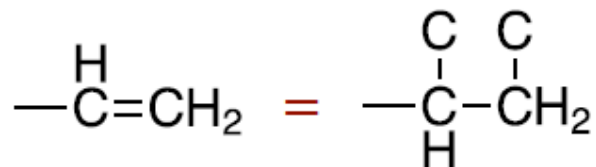
A) Numero atomico del primo atomo del sostituyente



B) Numero atomico del secondo atomo del sostituyente

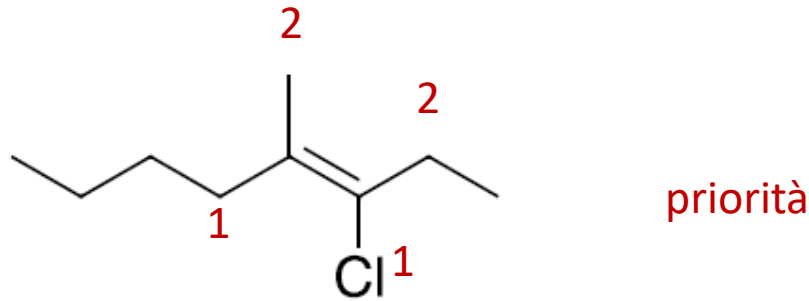


C) Legami multipli = n legami singoli



Nomenclatura *E/Z* per alcheni tri- e tetrasostituiti

3. Si guarda da che parte rispetto al doppio legame C=C si trovano i sostituenti con la stessa priorità



Z-3-cloro-4-metilottene

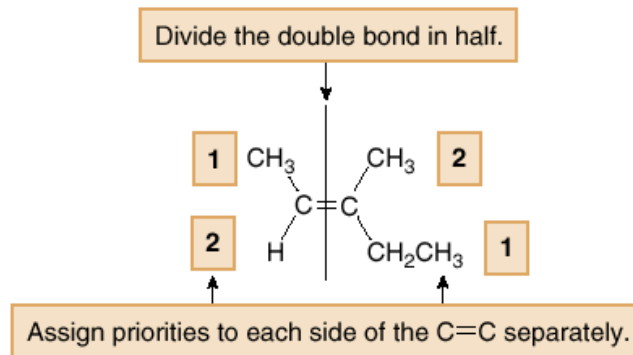
4. Si assegnano le configurazioni come segue:

Configurazione Z: Se i gruppi con la stessa priorità sono dalla stessa parte (**Z**usammen = insieme).

Configurazione E: Se I gruppi con la stessa priorità sono da parti opposte (**E**ntgegen = opposto).

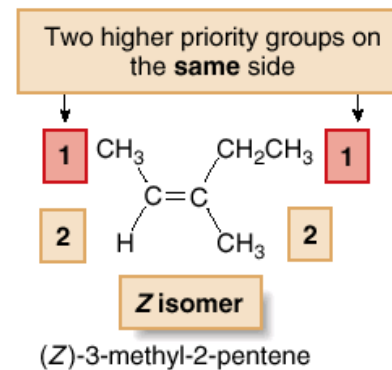
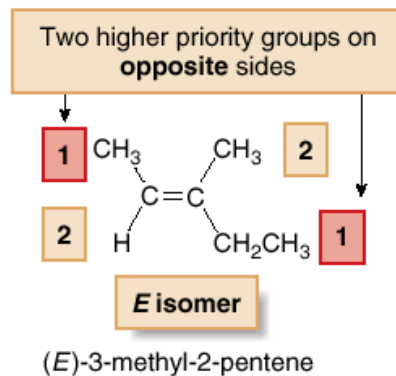
Nomenclatura *E/Z*

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

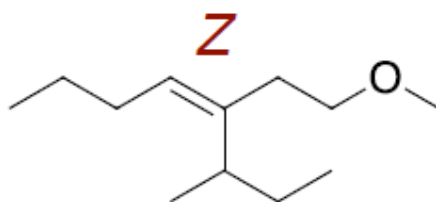
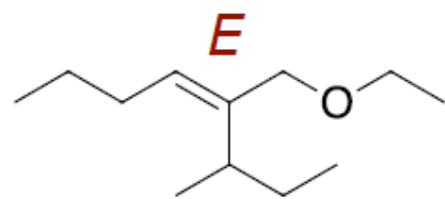
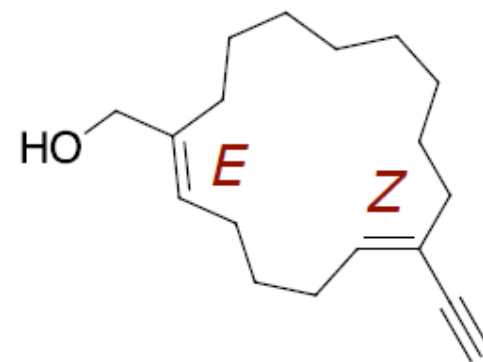
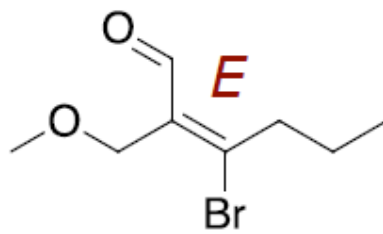
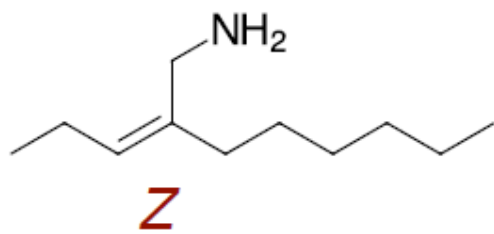


2. Configurazione Z: Se i gruppi con la stessa priorità sono dalla stessa parte (**Z**usammen = insieme)

Configurazione E: Se i gruppi con la stessa priorità sono da parti opposte (**E**ntgegen = opposto)

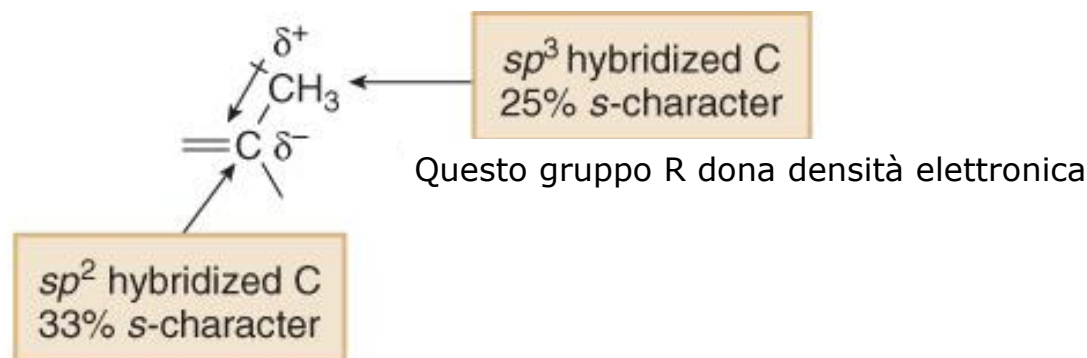


E or *Z*?



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**.

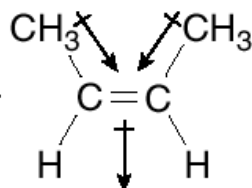


Questo gruppo R accetta densità elettronica

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 p.eb. (4°C) maggiore del *trans*-2-butene (1°C).

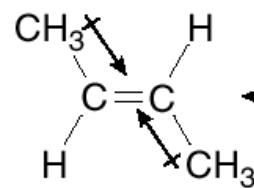
Isomero più polare



Piccolo dipolo netto

cis-2-butene

P.eb 4°C



Nessun dipolo netto

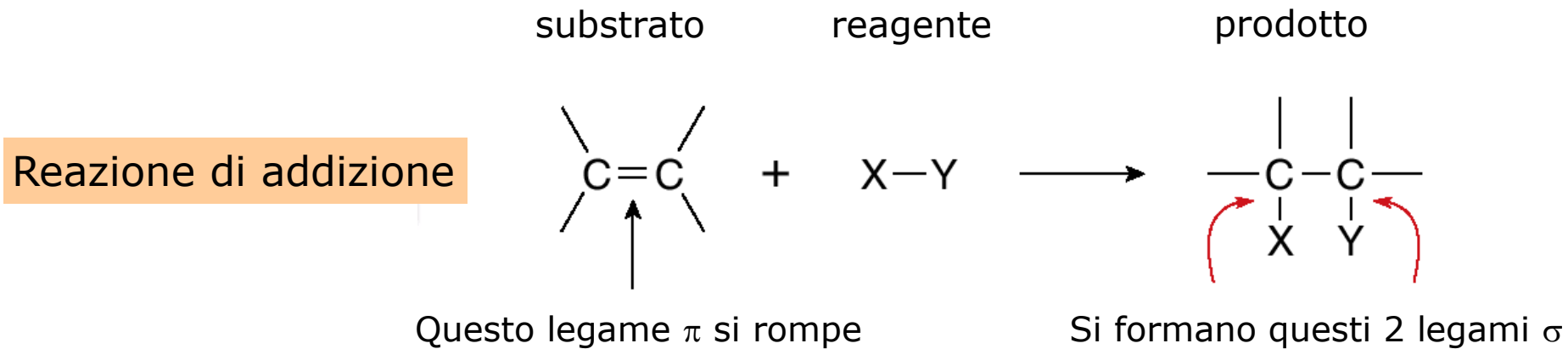
trans-2-butene

P.eb 1°C

Isomero meno polare

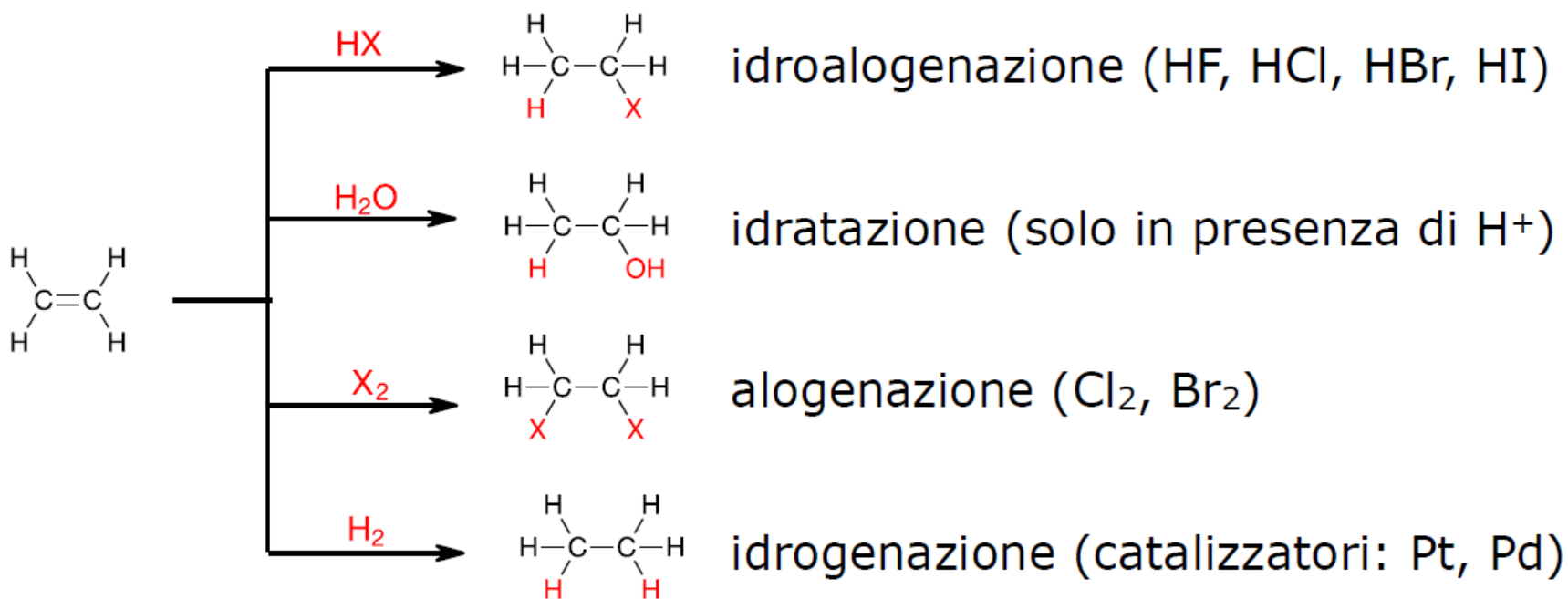
Un alchene cis è più polare di un alchene trans, e risulta avere un p.eb leggermente più alto e una solubilità maggiore in solventi polari.

Introduzione alle Reazioni di Addizione agli Alcheni



- 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.

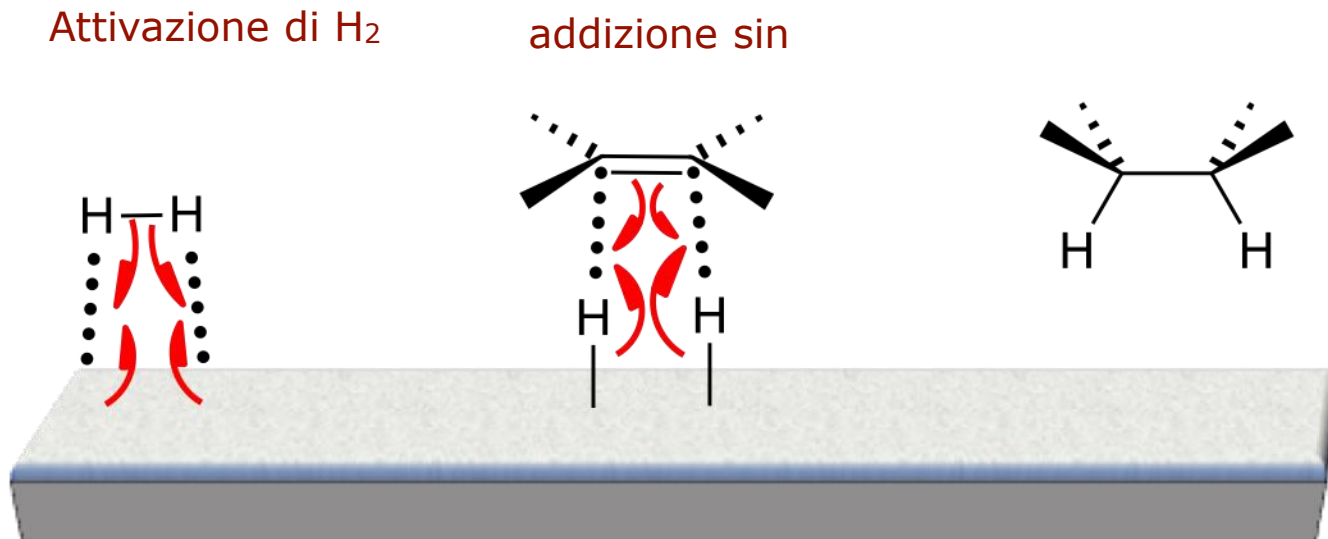
Principali Reazioni degli Alcheni



Idrogenazione Catalitica

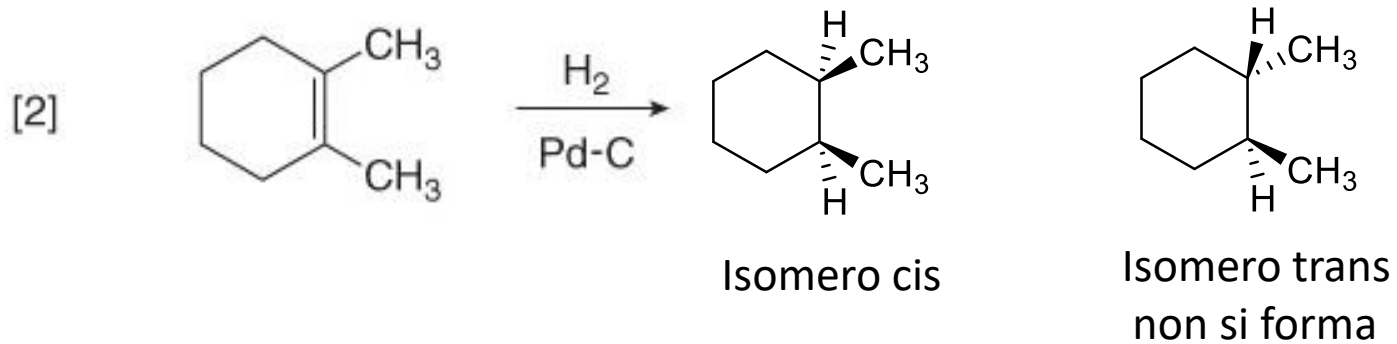
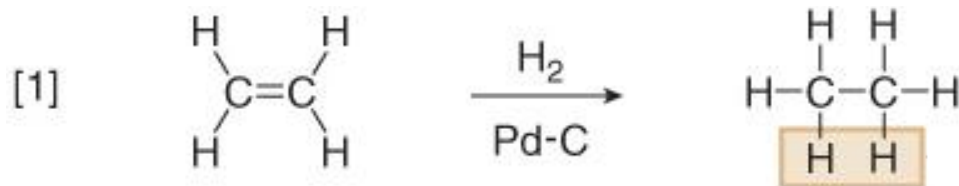


- L'aggiunta di H_2 avviene solo in presenza di un catalizzatore metallico (Pd, Pt, or Ni) assorbito su un supporto inerte finemente suddivisa, ad esempio carbone.
- H_2 si aggiunge in **sin** (sulla stessa faccia del doppio legame) perchè la reazione avviene sulla superficie del metallo

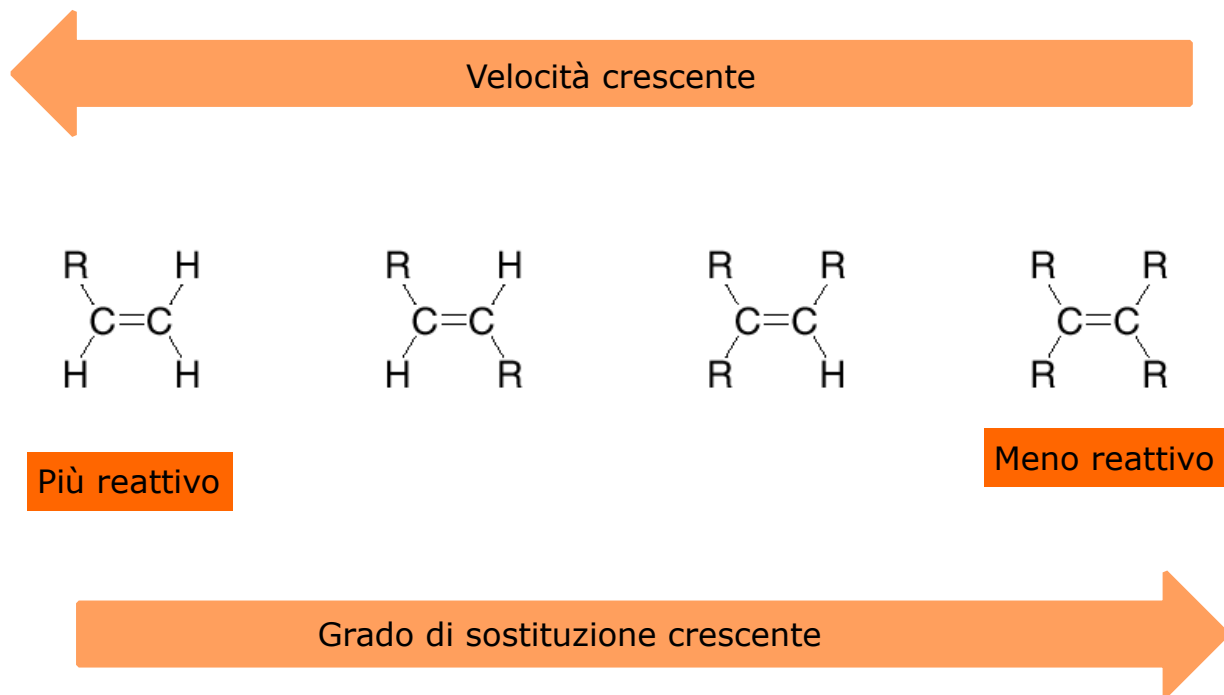


Idrogenazione Catalitica

Esempi



Idrogenazione Catalitica

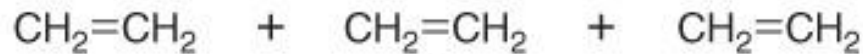


Alcheni meno ingombrati si legano più velocemente alla superficie del catalizzatore e reagiscono quindi più velocemente

Polimeri e Polimerizzazione

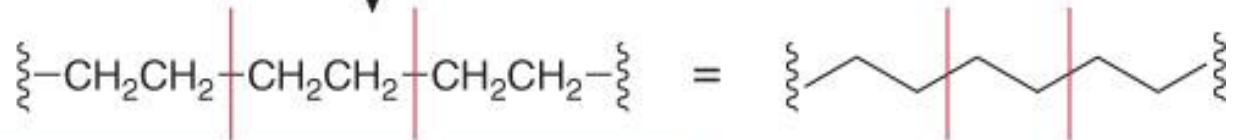
- **Polimeri** sono macromolecole formate da unità repetitive costituite da piccole molecole chiamate **monomeri**. Fra i polimeri ci sono importanti macromolecole biologiche come proteine, carboidrati e acidi nucleici e polimeri sintetici come polietilene, polivinilcloruro (PVC) e polistirene.
- **La 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.

Ethylene
monomers



polymerization

Polyethylene
polymer

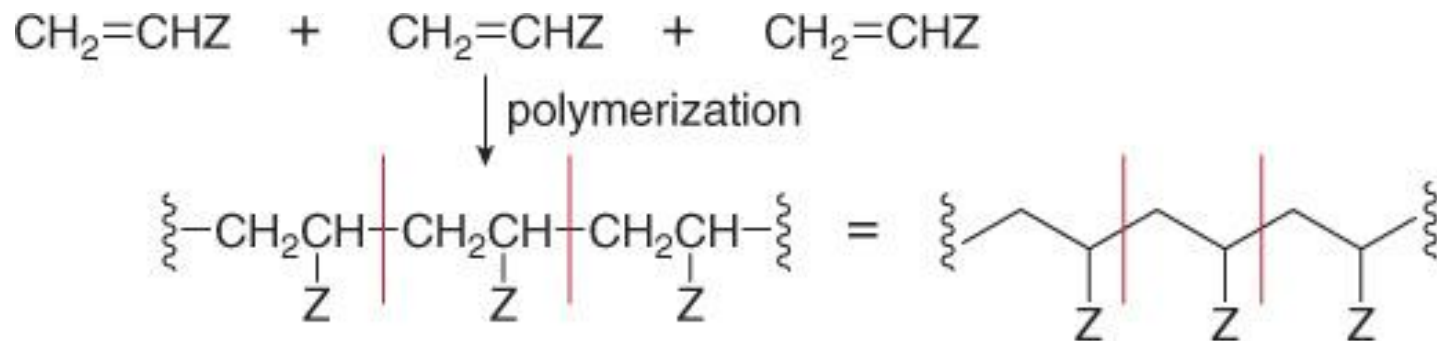


three monomer units joined together

Polyethylene
(PE)

Polimeri e Polimerizzazioni

- Molti derivati dell'etilene di struttura generale $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ 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.
- La polimerizzazione degli alcheni è una reazione di **poliaddizione**

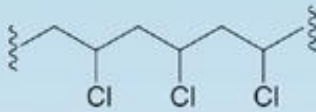

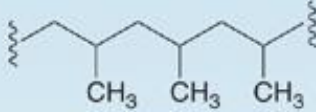


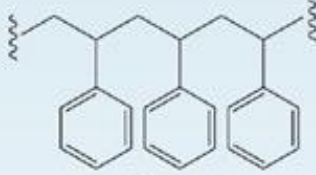



Un trimero

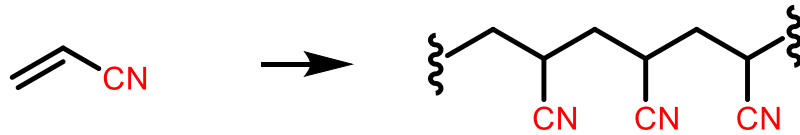
Polimeri e Polimerizzazione

Table 15.2

Common Industrial Monomers and Polymers

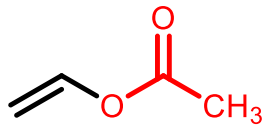
Monomer	→	Polymer	Consumer product
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ vinyl chloride	→	 poly(vinyl chloride) PVC	 PVC pipes
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ propene	→	 polypropylene	 polypropylene carpeting
$\text{CH}_2=\text{CH}$  styrene	→	 polystyrene	 Styrofoam products

Polimeri e Polimerizzazione

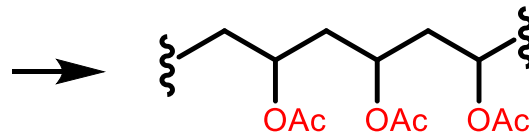


Acrylonitrile

Poliacrylonitrile (colle)

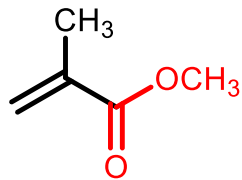


Vinilacetato

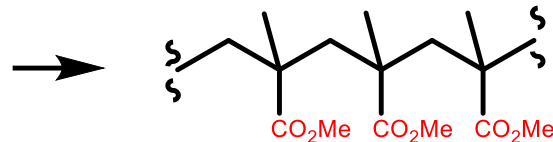


Polivinilacetato (vinavil)

Ac = acetile = $-\text{COCH}_3$



Metimetacrilato



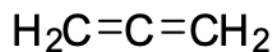
Polimetimetacrilato (plexiglas)

Me = metile = CH_3

Dieni

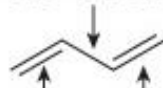
- Propadiene (allene): è un **diene cumulato**
- 1,3-Butadiene: è un **diene coniugato**.
- 1,4-Pentadiene: è un **diene isolato**.

Allene –
Un diene cumulato



1,3-Butadiene
Un diene coniugato

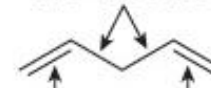
one σ bond



Elettroni π
delocalizzati

1,4-Pentadiene
Un diene isolato

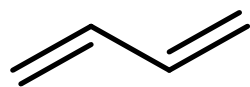
two σ bonds



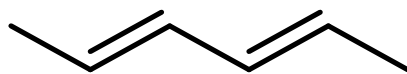
Elettroni π localizzati

Dieni Coniugati

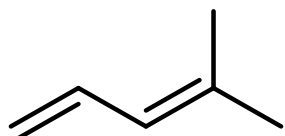
Nomenclatura IUPAC



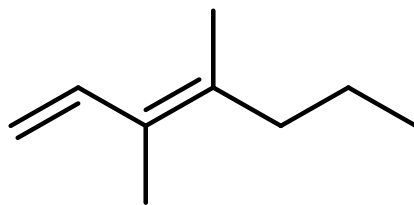
1,3-butadiene



2,4-esadiene



4-metil-1,3-pentadiene

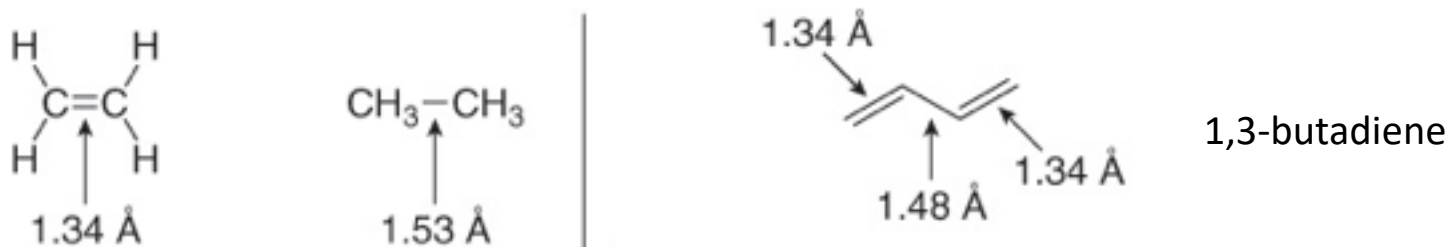


3,4-dimetil-1,3-eptadiene

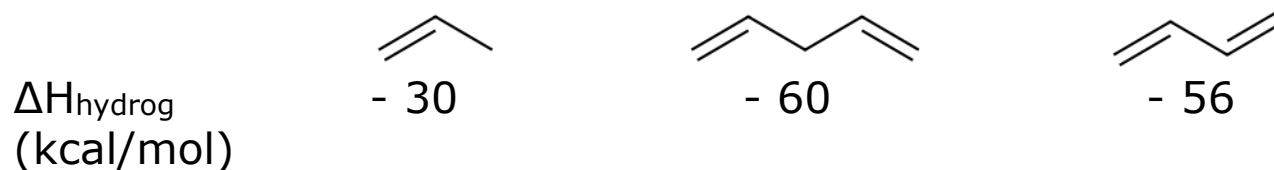
Dieni Coniugati

Osservazioni:

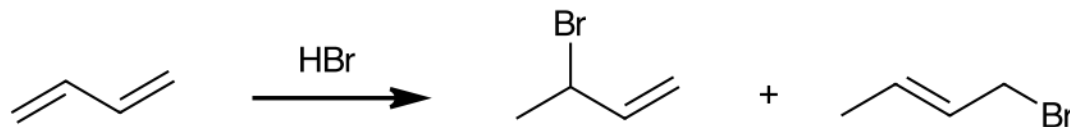
- Il legame singolo C—C fra i due C sp^2 è inusualmente corto.



- I dieni coniugati sono più stabili di quelli isolati.

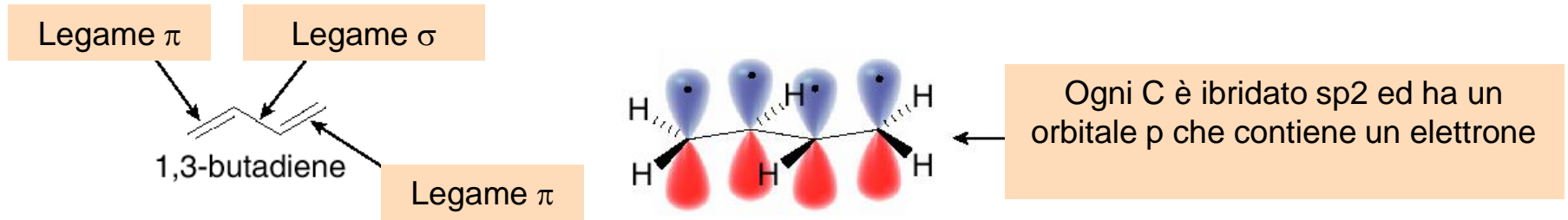


- Alcune reazioni dei dieni coniugati sono diverse da quelle dei dieni isolati.



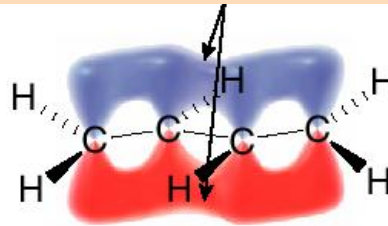
Delocalizzazione e risonanza nei dieni coniugati

Si ha **delocalizzazione** ogni volta che orbitali p su tre o più atomi adiacenti possono sovrapporre.



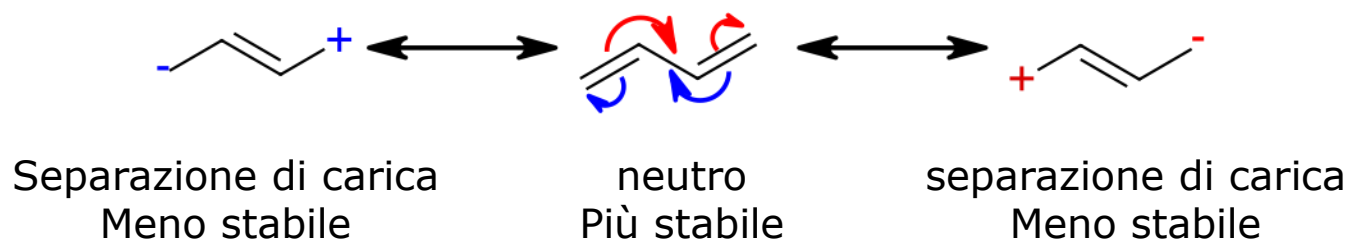
Sovrapposizione di orbitali p adiacenti

La densità elettronica dei legami π è delocalizzata

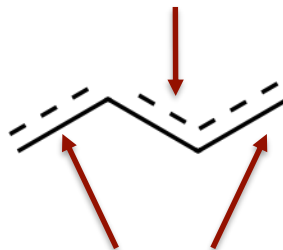


Delocalizzazione e risonanza nei dieni coniugati

Il 1,3-butadiene è un ibrido delle seguenti forme limite di risonanza

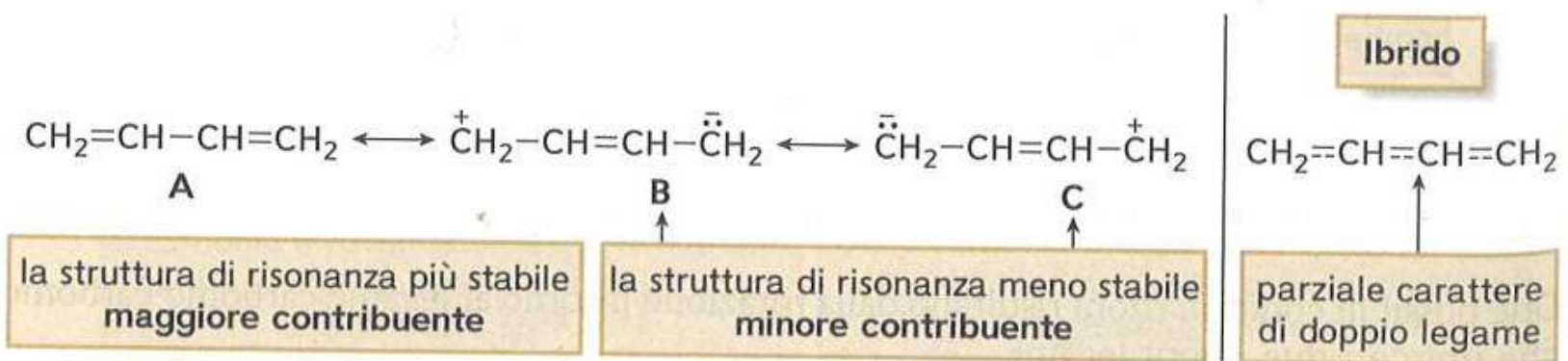


Più bassa densità elettronica π



Più alta densità elettronica π

Diene coniugato: 1,3-butadiene



Completare con le frecce