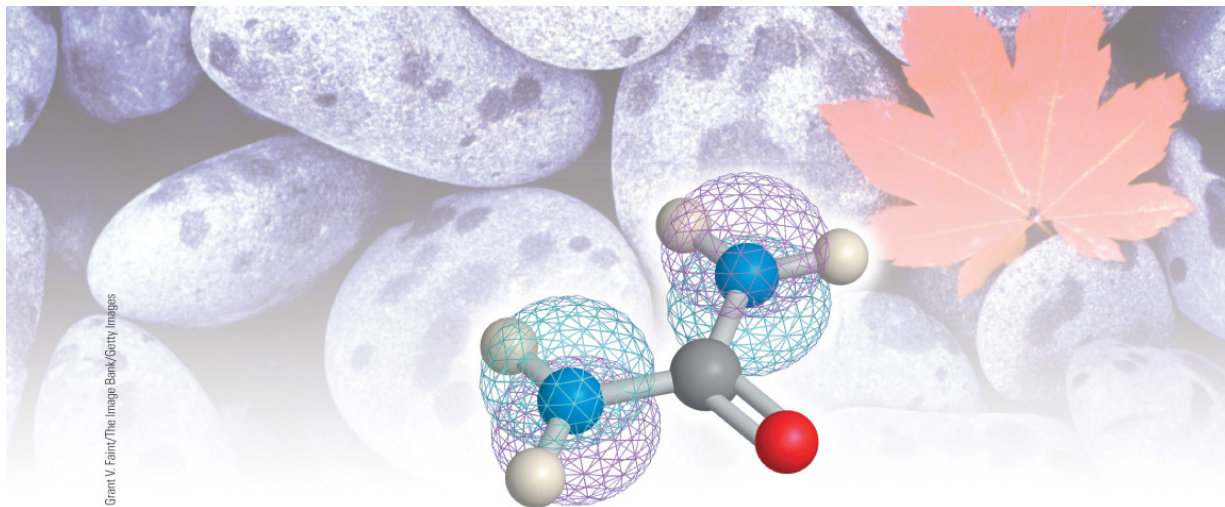


Alcheni: struttura e reattività



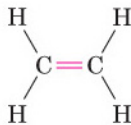
Alcheni

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

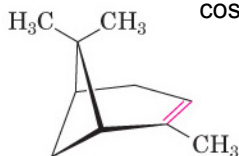
Alcheni in biologia

ormone delle piante

che induce la maturazione dei frutti

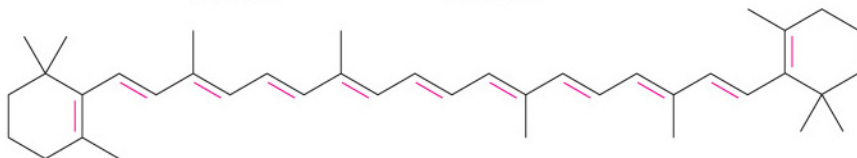


Etilene



α -Pinene

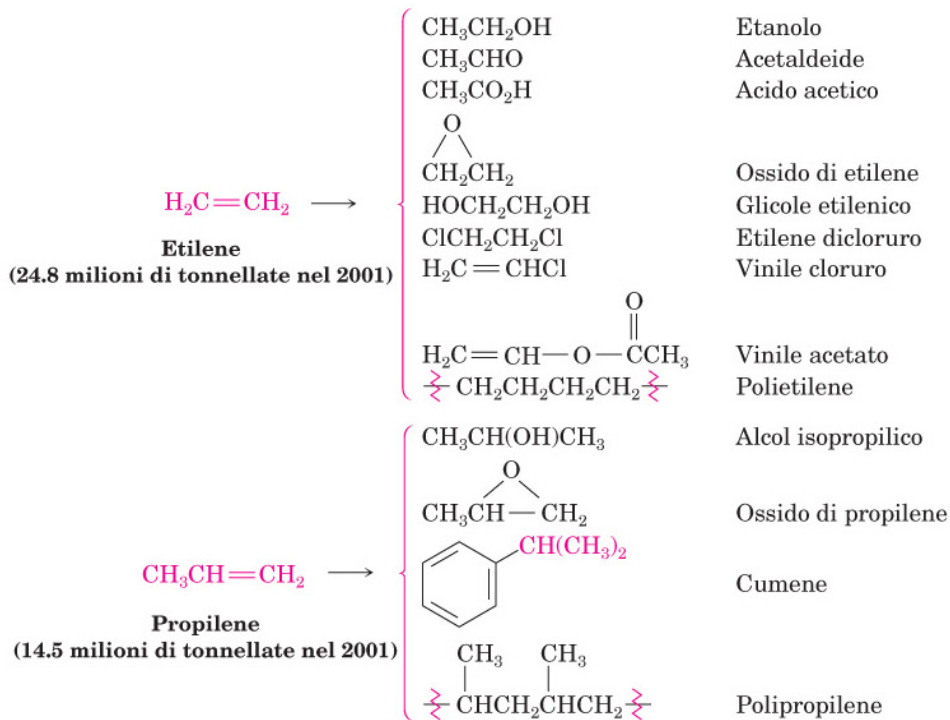
costituente principale della trementina



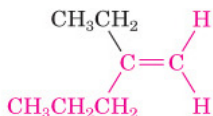
β -Carotene

(pigmento arancione e precursore della vitamina A)

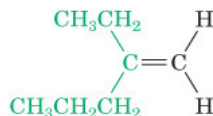
Composti derivati industrialmente da etilene e propilene



Denominare l'idrocarburo di partenza

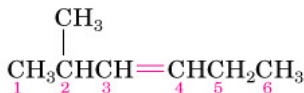


Denominato come un *pentene* **NON**



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

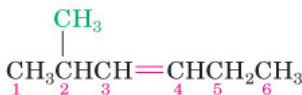
Numerare gli atomi di carbonio della catena



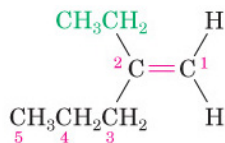
Scrivere il nome completo



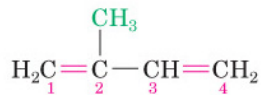
2-Esene



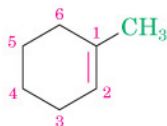
2-Metil-3-esene



2-Etil-1-pentene



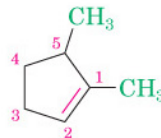
2-Metil-1,3-butadiene



1-Metilcicloesene



1,4-Cicloesadiene



1,5-Dimetilciclopentene



Gruppo metilenico



Gruppo vinilico

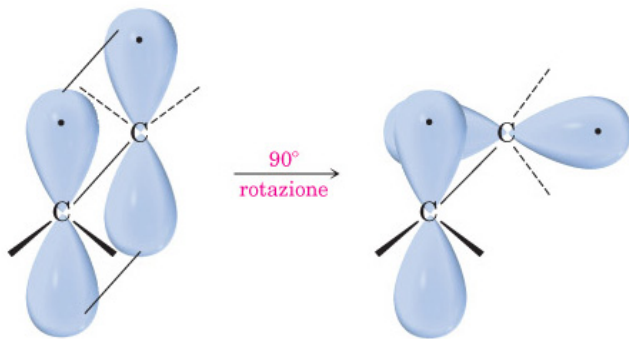


Gruppo alilico

Struttura elettronica

Ibridizzazione sp^2 , legame σ e π

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



Legame π
(gli orbitali p sono paralleli)

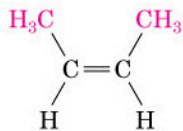
Rottura del legame π
(gli orbitali p sono perpendicolari)

Isomeria cis e trans

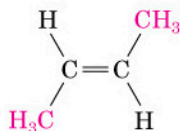
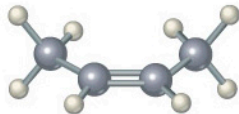
conseguenza della mancanza di rotazione libera

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

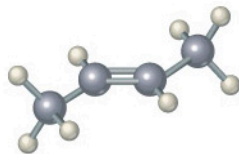
analogia con cicloalcani



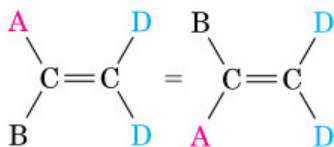
cis-2-Butene



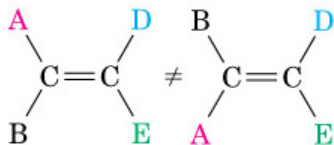
trans-2-Butene



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.

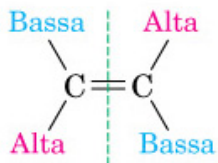


Questi due composti sono identici;
non si tratta di isomeri cis-trans.

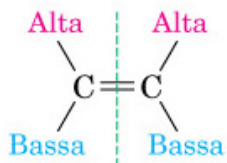


Questi due composti non sono identici;
si tratta di isomeri cis-trans.

Isomeria: sistema E,Z



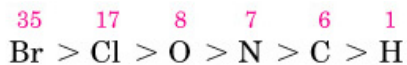
Doppio legame *E*
(I gruppi a priorità più alta
si trovano su lati **opposti**.)



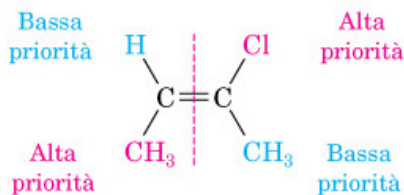
Doppio legame *Z*
(I gruppi a priorità più alta
si trovano sullo **stesso** lato.)

Regole di sequenza:

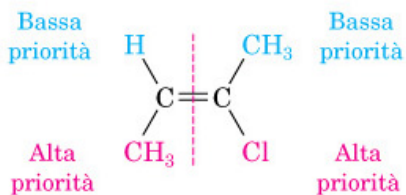
si assegna la priorità in base al numero atomico



Per esempio:

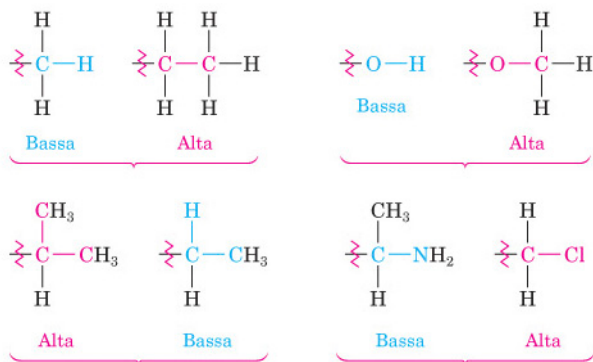


(a) *(E)*-2-Cloro-2-butene

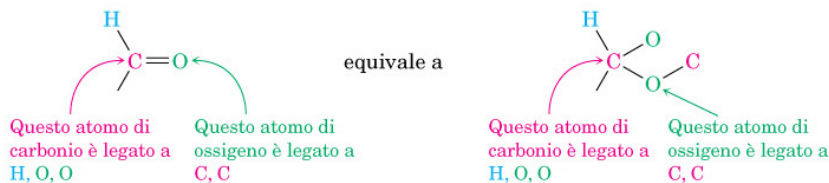


(b) *(Z)*-2-Cloro-2-butene

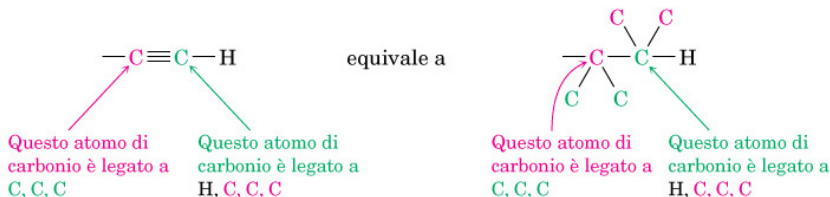
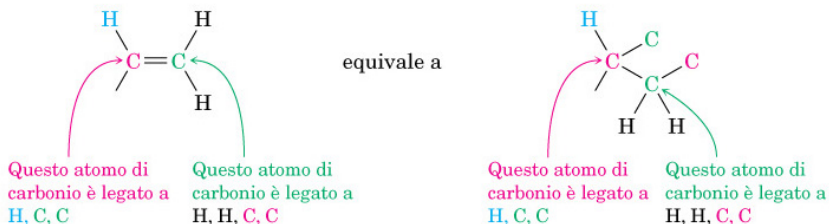
Se non si può assegnare la priorità dall' esame dei primi atomi dei sostituenti, si passa all' esame di quelli collocati nella seconda, terza o quarta posizione

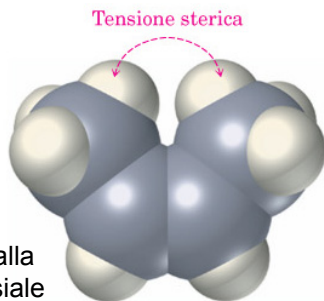
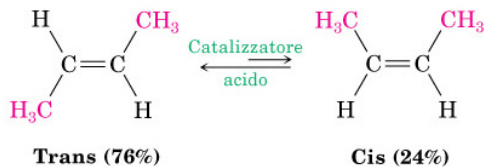


Gli atomi legati attraverso legami multipli sono equivalenti allo stesso numero di atomi legati attraverso legami singoli

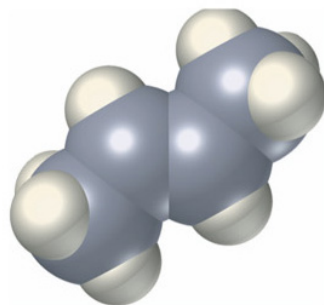


Come ulteriori esempi, le seguenti coppie sono equivalenti.



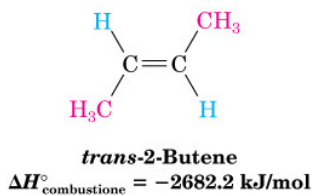
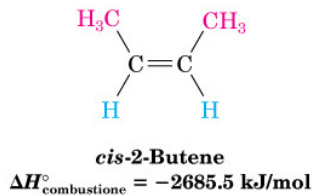


cis-2-Butene

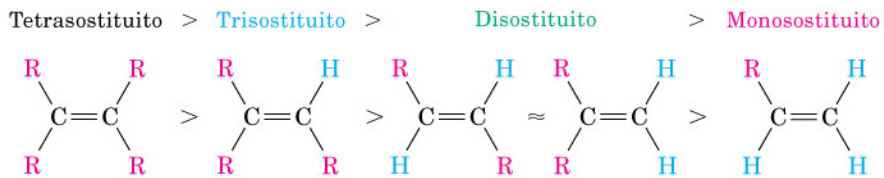


trans-2-Butene

Analoga tensione alla conformazione assiale nel metilcicloesano

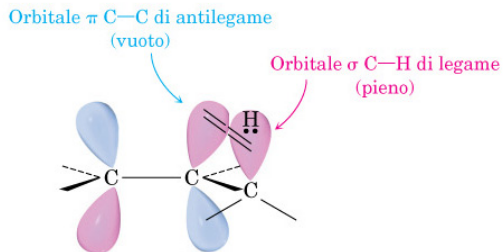


La stabilità aumenta con la sostituzione

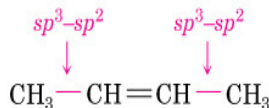


Motivi della maggiore stabilità dovuta alla maggiore sostituzione

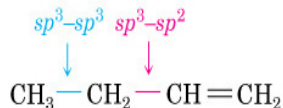
L'iperconiugazione è una interazione stabilizzante tra un orbitale p vuoto ed un orbitale s pieno di un legame C-H adiacente.



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



2-Butene
(più stabile)

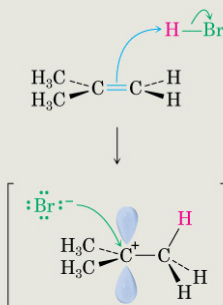


1-Butene
(meno stabile)

Addizione elettrofila di acidi alogenidrici

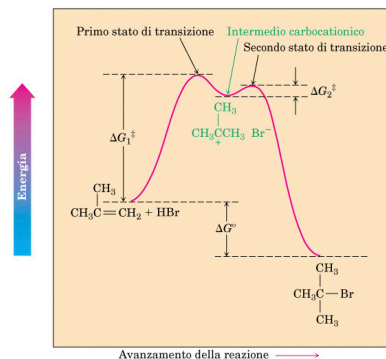
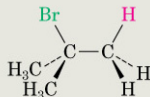
Meccanismo: Addizione elettrofila di HBr al 2-metilpropene. La reazione avviene in due stadi e comporta la formazione di un carbocatione intermedio.

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

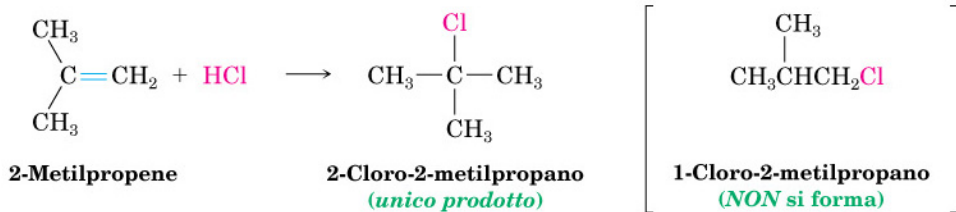


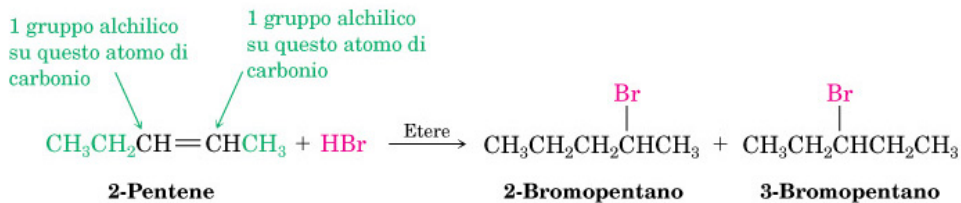
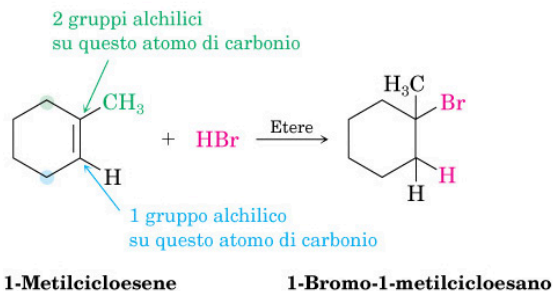
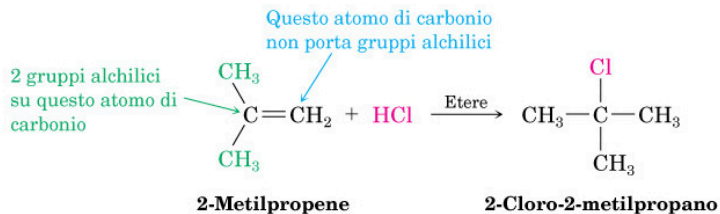
Intermedio carbocationico

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

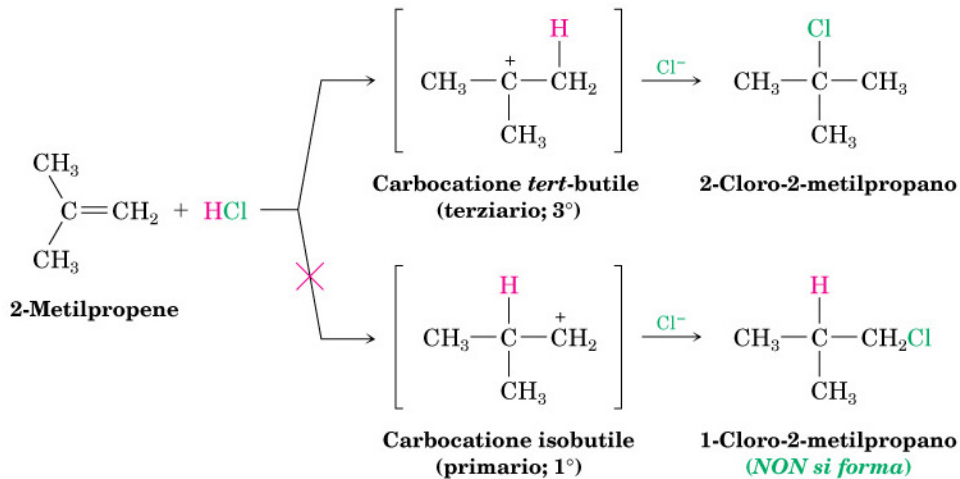


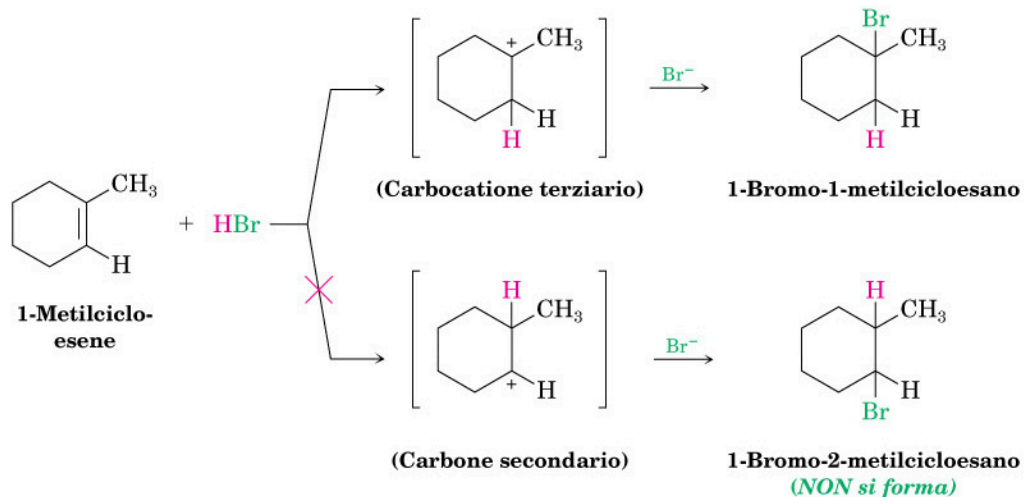
regioselettività

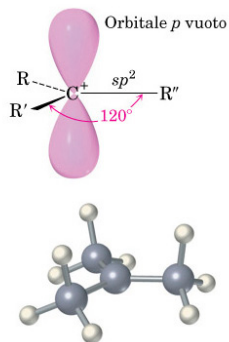




regola di Markovnikov







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



Metilico



Primario (1°)



Secondario (2°)



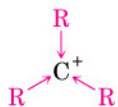
Terziario (3°)

Meno stabile

Stabilità

Più stabile

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



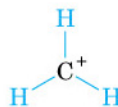
3°: Tre gruppi alchilici che donano elettroni



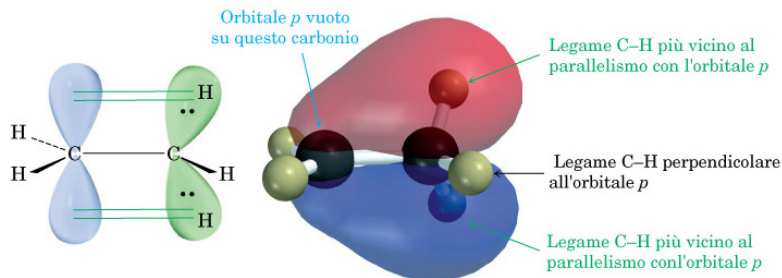
2°: Due gruppi alchilici che donano elettroni



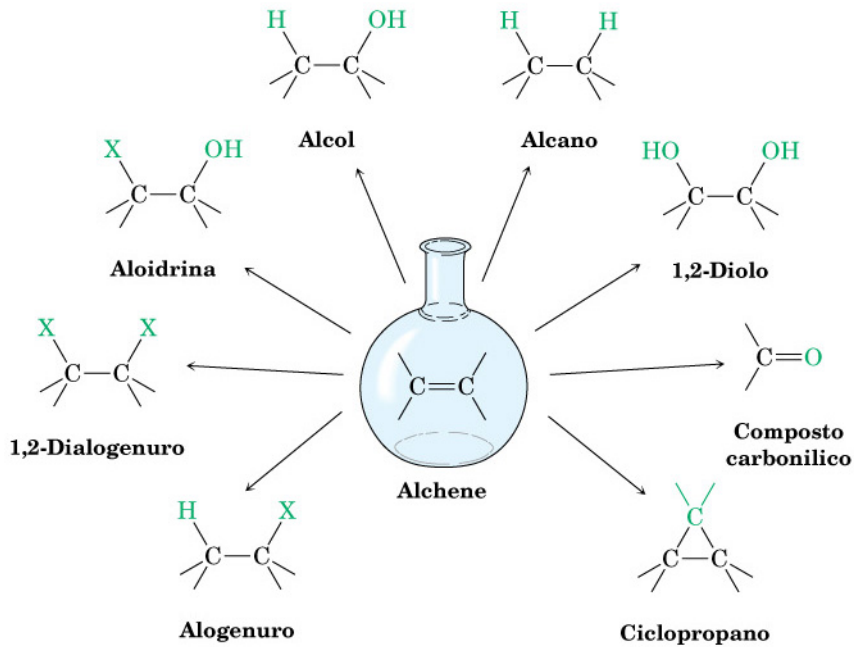
1°: Un gruppo alchilico che dona elettroni



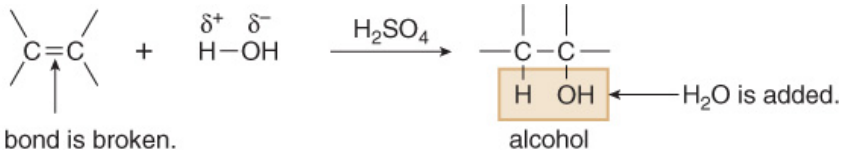
Metilico: nessun gruppo alchilico che dona elettroni



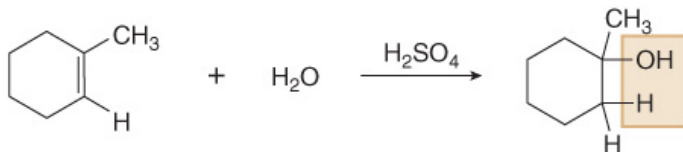
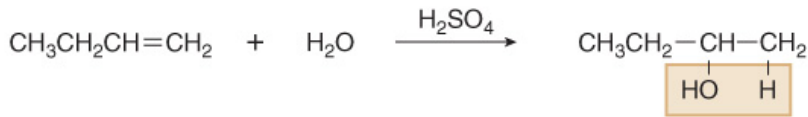
Stabilizzazione del carbocatione etilico CH_3CH_2^+ , per **iperconiugazione**. L'interazione degli orbitali s C-H con l'orbitale p vuoto del carbocatione stabilizza il catione e ne abbassa l'energia. L'orbitale molecolare mostra che soltanto i due legami C-H che sono quasi paralleli all'orbitale p del catione, sono orientati in modo giusto per poter prendere parte all'iperconiugazione. Il legame C-H perpendicolare all'orbitale p del catione non può partecipare.



Idratazione—Addizione Elettrofila di Acqua

Hydration—
General reaction

Examples



Idratazione—Addizione Elettrofila di Acqua

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



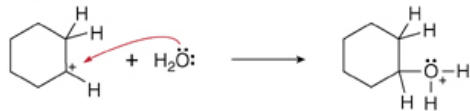
Mechanism 10.2 Electrophilic Addition of H₂O to an Alkene—Hydration

Step [1] Addition of the electrophile (H⁺) to the π bond



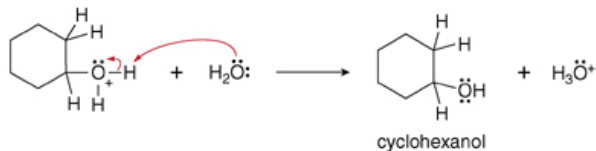
- The π bond attacks H₃O⁺, thus forming a new C–H bond while breaking the H–O bond. Because the remaining carbon atom of the original double bond is left with only six electrons, a **carbocation** intermediate is formed. This step is **rate-determining** because two bonds are broken but only one bond is formed.

Step [2] Nucleophilic attack of H₂O



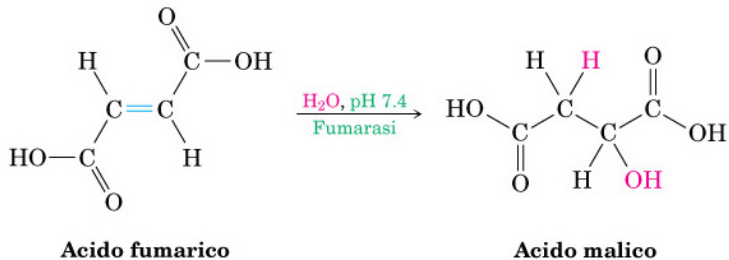
- Nucleophilic attack of H₂O** on the carbocation forms the new C–O bond.

Step [3] Loss of a proton



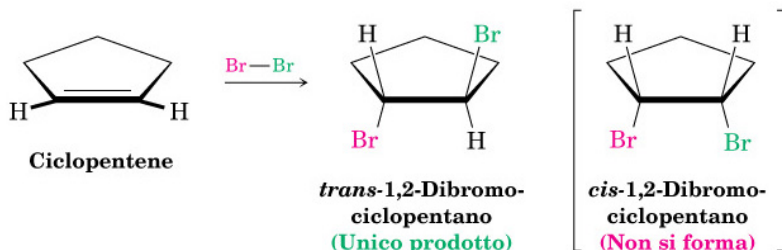
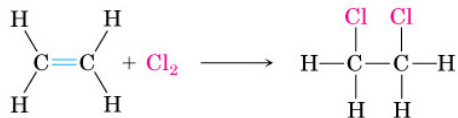
- Removal of a proton with a base (H₂O) forms a neutral alcohol. Because the acid used in Step [1] is regenerated in Step [3], hydration is **acid-catalyzed**.

Idratazione con catalisi enzimatica



ciclo dell'acido citrico, processo di metabolizzazione degli alimenti

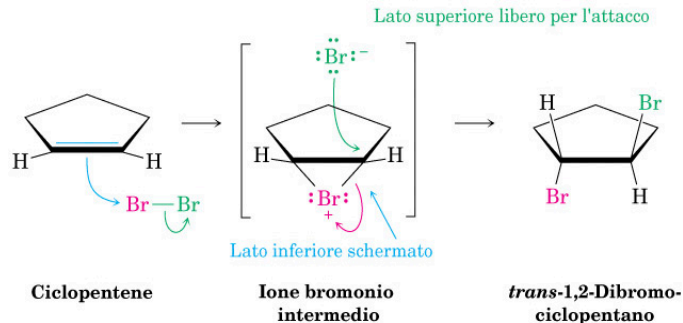
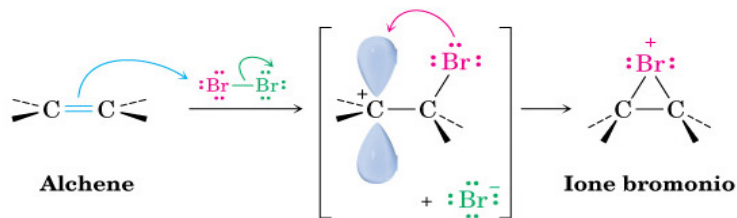
Addizione di alogeni



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 ($\text{X}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$).

Formazione di uno ione bromonio intermedio mediante reazione di Br_2 con un alchene. Il risultato globale è l'aggiunta anti di Br_2 sul doppio legame.



L'aggiunta di 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 dei materiali di partenza fornisce un determinato stereoisomero del prodotto.

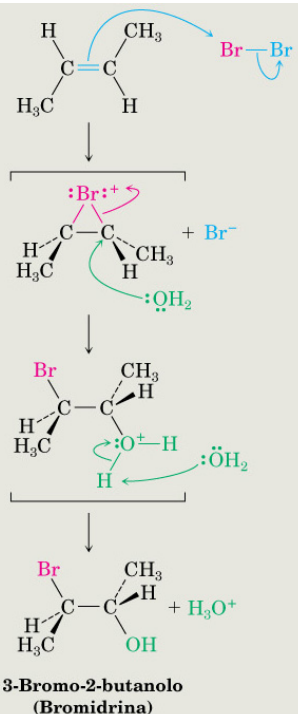
Formazione di aloidrine

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.

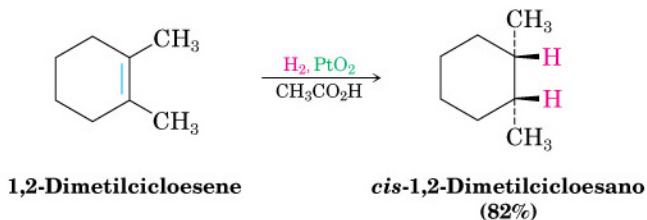
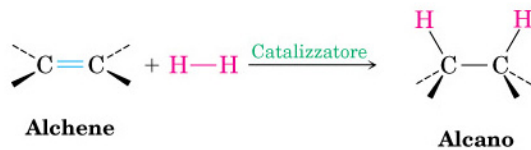
La reazione dell'alchene con Br_2 produce uno ione bromonio intermedio.

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.

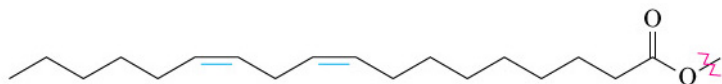
La perdita di un protone (H^+) dall'ossigeno produce infine H_3O^+ e il prodotto dell'addizione neutro bromidrina.



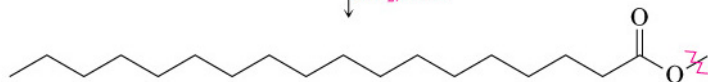
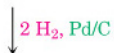
idrogenazione



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

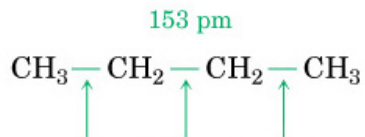
La coniugazione si ha ogni volta che orbitali p sono collocati su tre o più atomi adiacenti.



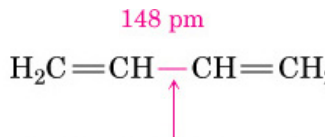
1,3-Butadiene
(diene coniugato; legami
doppi e singoli alternati)



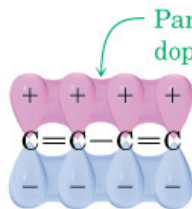
1,4-Pentadiene
(diene non coniugato; legami
doppi e singoli non alternati)



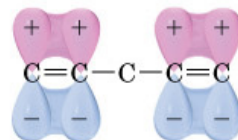
Legami formati per sovrapposizione di orbitali sp^3



Legame formato per sovrapposizione di orbitali sp^2



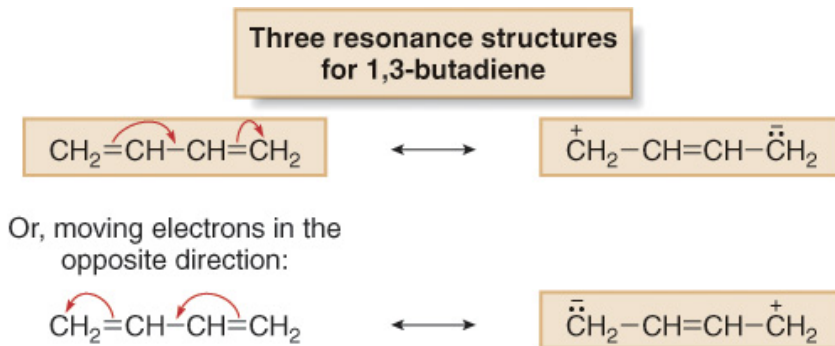
1,3-Butadiene,
diene coniugato



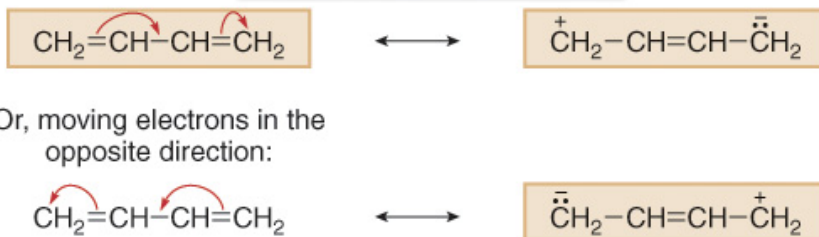
1,4-Pentadiene,
diene non coniugato

- 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



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.

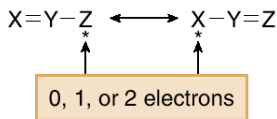
Acetate anion



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:



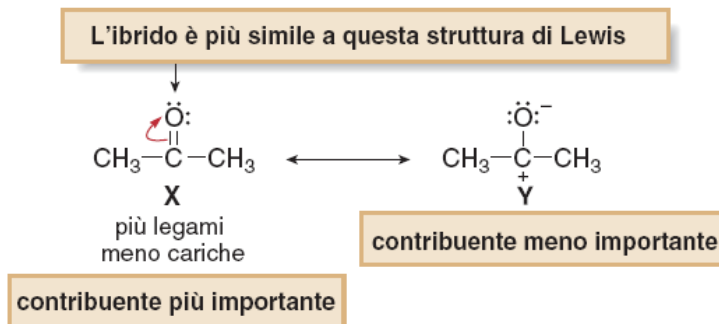
The asterisk [*] corresponds to a charge, a radical, or a lone pair.

↓

* = +, -, ·, 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.

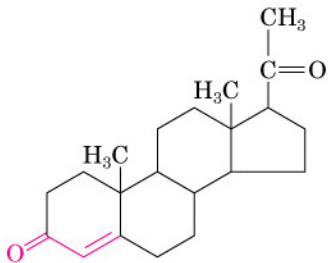
Una struttura di risonanza "migliore" è quella che presenta più legami e meno cariche.



pigmento rosso dei pomodori



Licopene, un poliene coniugato



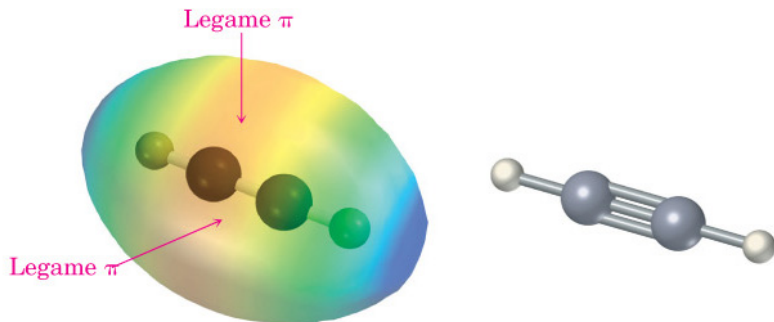
Progesterone, un enone coniugato

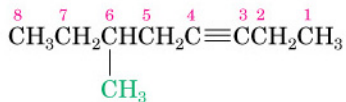


**Benzene,
una molecola coniugata ciclica**

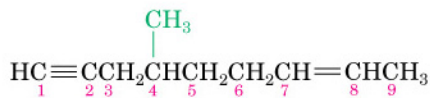
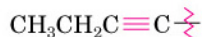
Struttura elettronica

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° , e la lunghezza di legame $\text{C}\equiv\text{C}$ è di 120 pm. La mappa di potenziale elettrostatico mostra che i legami π creano una fascia negativa (rossa) attorno alla molecola.



**6-Metil-3-ottino**

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

**1-Epten-6-ino****4-Metil-7-nonen-1-ino****Butile**
(gruppo alchilico)**1-Butenile**
(gruppo vinilico)**1-Butinile**
(gruppo alchinilico)