

ALCHENI C_nH_{2n}

- **Idrocarburi (C+H) insaturi**, detti anche **olefine**;
- **Presentano lungo la catena uno o più doppi legami carbonio-carbonio**;
- Più specificamente sono detti **alcheni** se contengono **un solo doppio legame**, **dieni**, quando contengano **due doppi legami**, e **trieni**, se invece contengono **tre doppi legami**;
- Sono composti **idrofobici ed apolari**: insolubili in acqua e solubili nei solventi organici apolari;
- Hanno punti di ebollizione e fusione relativamente bassi; i primi 3 alcheni sono gassosi, i 12 seguenti liquidi;
- I primi 3 alcheni della serie omologa hanno nomi specifici: etene (etilene), propene (propilene), butene;
- **Composti insaturi: 1 doppio legame = 1 insaturazione**

Una molecola si dice **satura** se è aciclica e se sono presenti solo **legami semplici**.

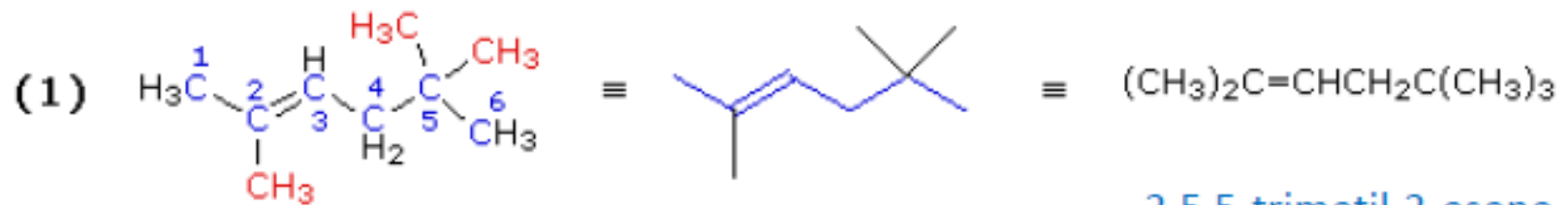
Per stabilire il **grado di insaturazione** della molecola si deve tener presente che ogni **doppio legame** e ogni **anello** presenti nella struttura **diminuiscono di due unità il numero di atomi di idrogeno**.

L'indice di insaturazione quindi è un numero che equivale alla somma dei cicli e dei legami multipli (ogni legame triplo corrisponde a due unità) esistenti nella molecola. La formula per poter calcolare il numero di siti di insaturazione per un composto che presenta solo atomi di carbonio e di idrogeno è la seguente:

$$\text{n. siti (o indice) di insaturazione} = \frac{\text{n. H presenti nell'alcano} - \text{n. H presenti nel composto}}{2}$$

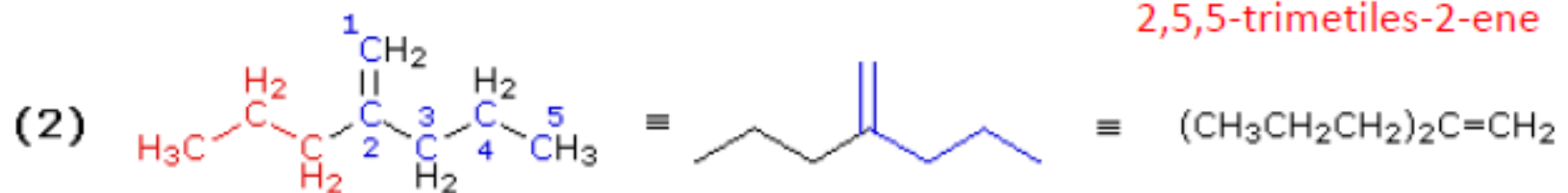
ALCHENI C_nH_{2n}

Nomenclatura



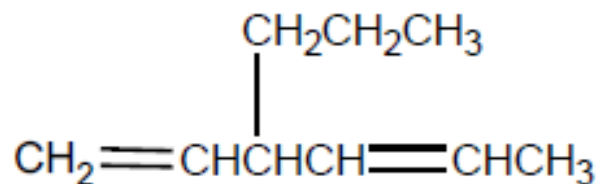
2,5,5-trimetil-2-esene

2,5,5-trimetiles-2-ene



2-n-propil-1-pentene

2-n-propilpent-1-ene



3-propilesa-1,4-diene

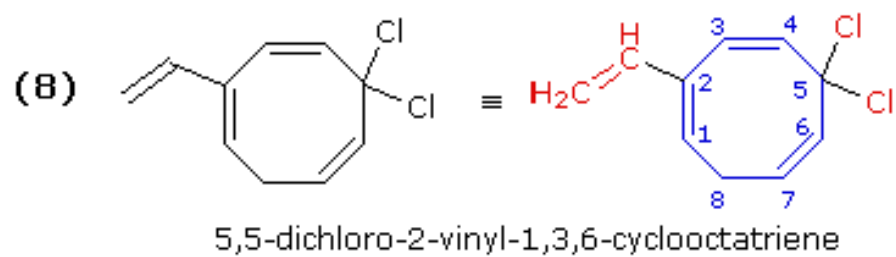
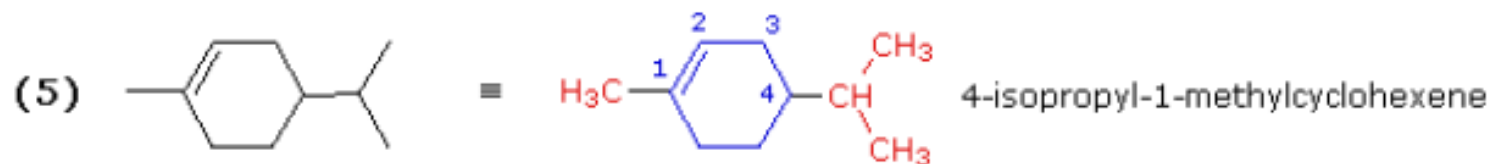
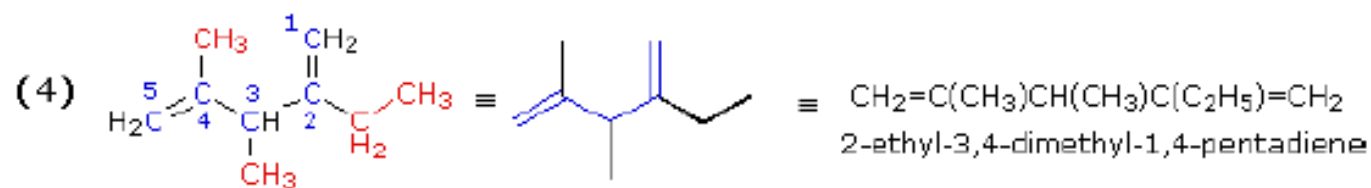
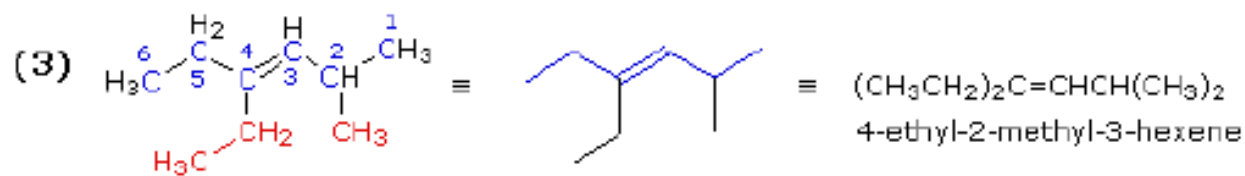
Nomenclatura alcheni

1. Si assegna il suffisso **-ene** per la presenza del **doppio legame** (alchene o cicloalchene);
2. Si individua la **catena più lunga** contenente il doppio legame;
3. Si numerano gli atomi di carbonio della catena partendo da quello all'estremità più vicina al doppio legame;
4. Si indica la posizione del legame multiplo (doppio) riferendosi all'atomo di carbonio del doppio legame che ha il numero più basso.
5. Nei **cicloalcheni** si comincia a numerare l'anello dagli atomi di carbonio che portano il legame multiplo

Nomi tradizionali di alcuni radicali:

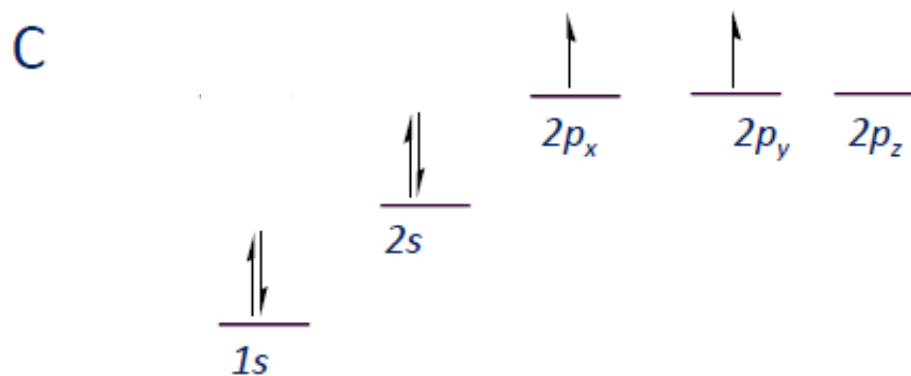
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-$ **gruppo vinile**, derivato dall'etene;

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2-$ **gruppo allile**, derivato dal propene.

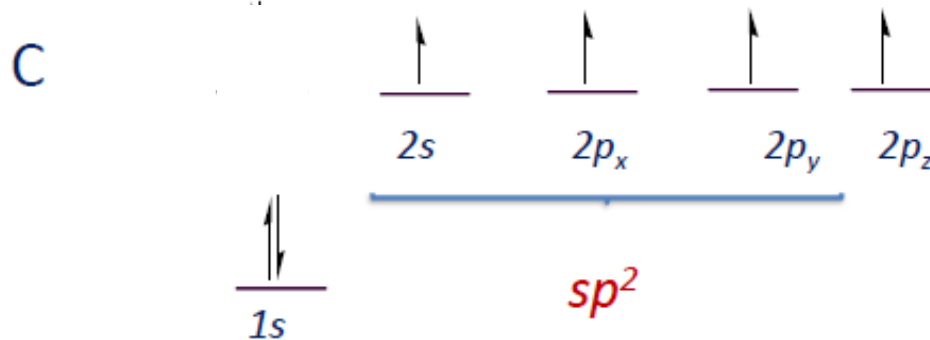


Carbonio ibridato sp^2

Stato fondamentale



Stato eccitato

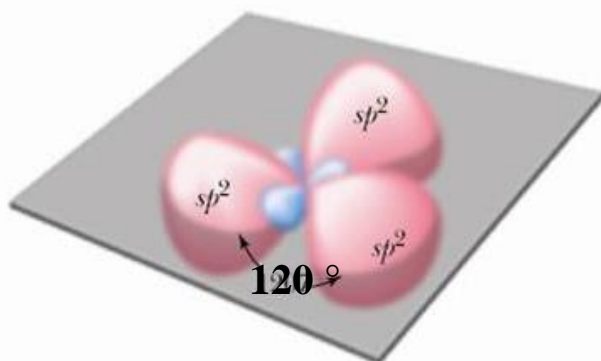


Ibridizzazione degli Orbitali Atomici

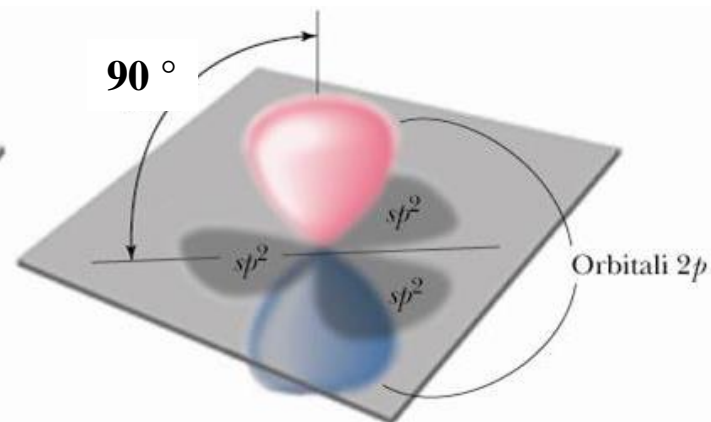
⚡ carbonio sp^2



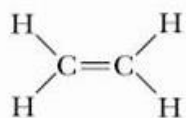
(a) Un orbitale sp^2



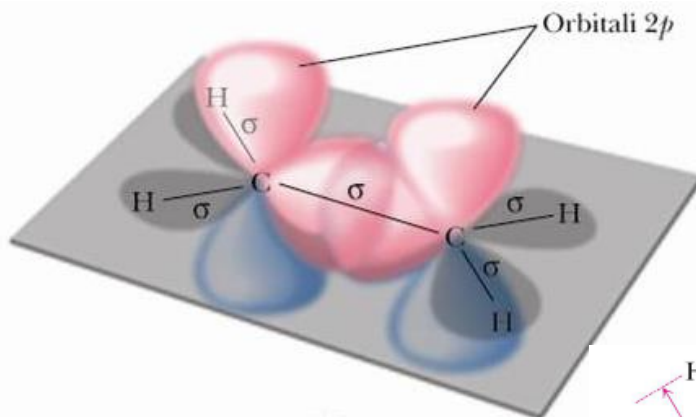
(b) Tre orbitali sp^2



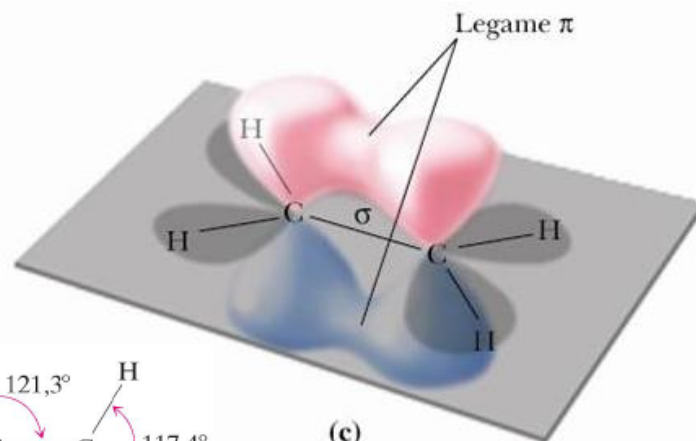
(c) Tre orbitali sp^2 e un orbitale $2p$ non ibridato



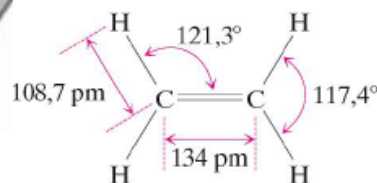
(a)



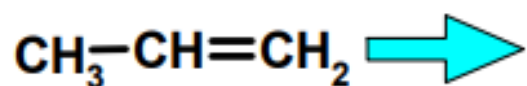
(b)



(c)

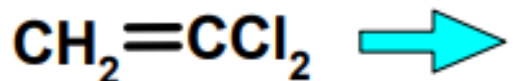
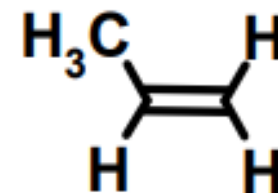


Il doppio legame C=C è un elemento rigido, attorno al quale NON C'E' POSSIBILITA' DI ROTAZIONE



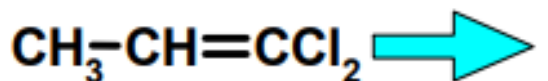
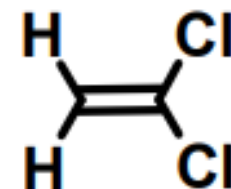
è possibile una sola disposizione dei gruppi attorno al doppio legame

gli H sono tutti uguali e quindi indistinguibili



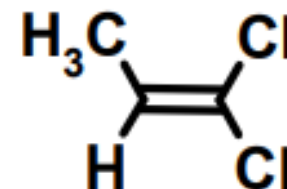
è possibile una sola disposizione dei gruppi attorno al doppio legame

gli H e i Cl sono tutti uguali e quindi indistinguibili

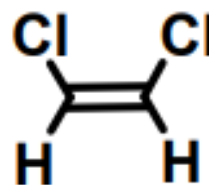


è possibile una sola disposizione dei gruppi attorno al doppio legame

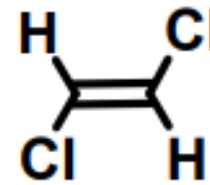
i Cl sono tutti uguali e quindi indistinguibili



attorno al doppio legame sono possibili DUE diverse disposizioni



cis

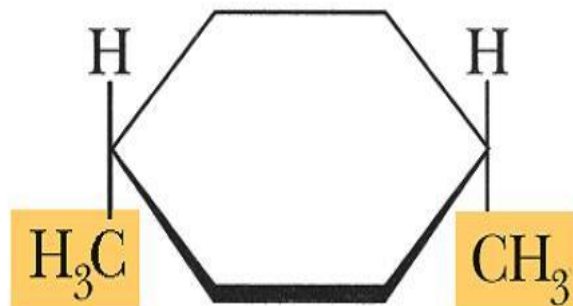


trans

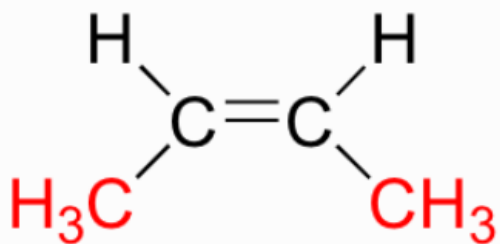
Isomeri geometrici: *cis*, *trans*



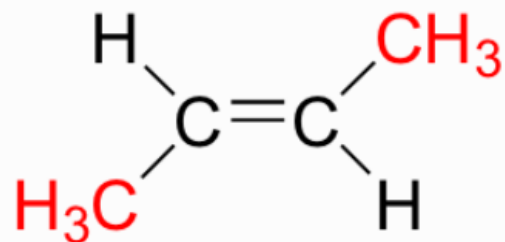
trans-1,4-dimetilcicloesano



cis-1,4-dimetilcicloesano

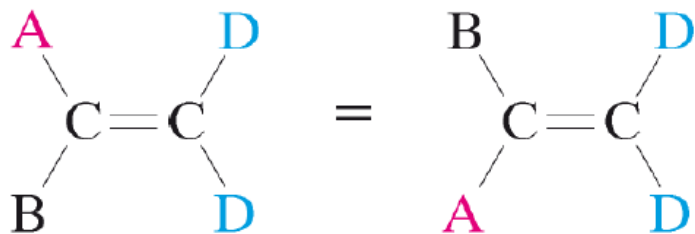


cis-2-butene

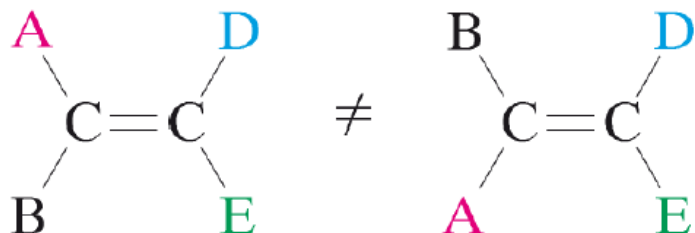


trans-2-butene

ISOMERIA GEOMETRICA



Questi due composti sono identici:
non sono isomeri cis-trans



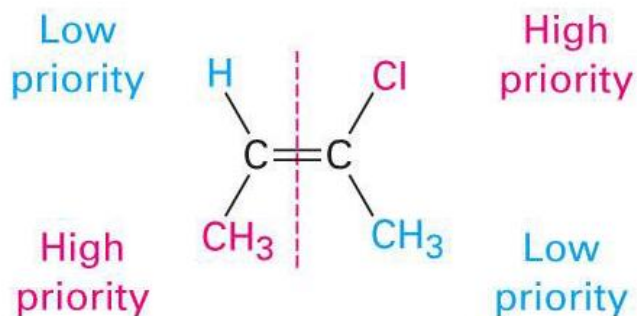
Questi due composti non sono identici:
sono isomeri cis-trans

**La presenza del doppio legame impedisce la libera rotazione
attorno al legame carbonio-carbonio**

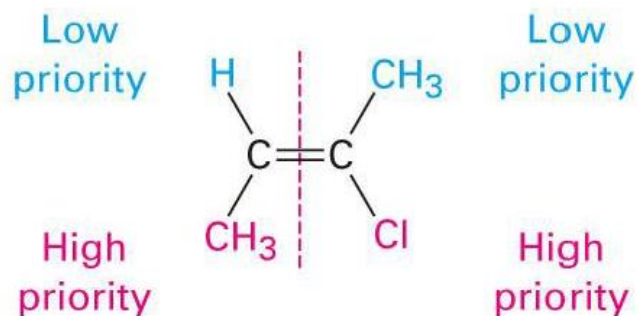
Stereoisomeri: nomenclatura *E*, *Z*

Regole di **Cahn-Ingold e Prelog**: bisogna considerare i carboni del doppio legame separatamente, considerare gli atomi direttamente legati a ciascun carbonio e ordinarli in base al numero atomico.

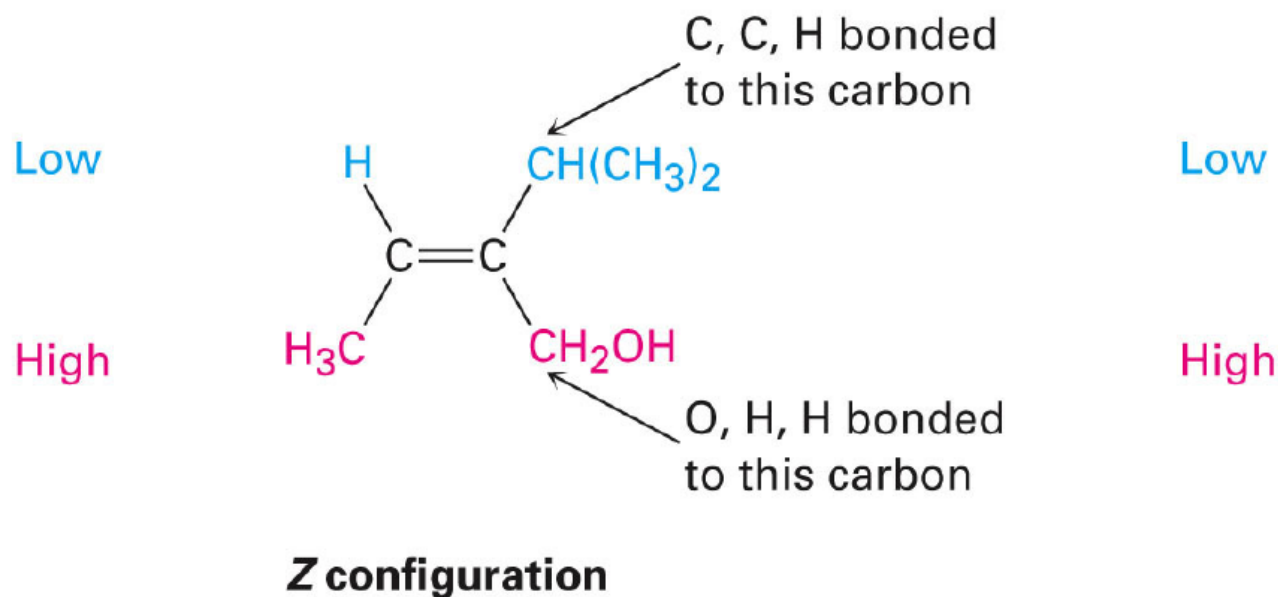
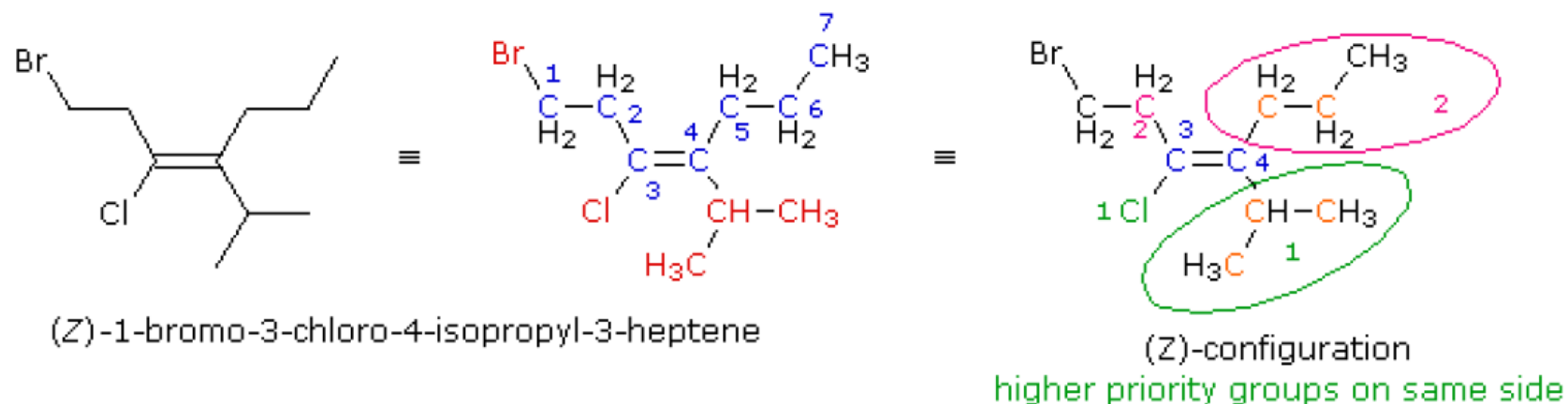
Numero atomico	35	17	16	15	8	7	6	(2)	(1)								
Priorità più alta	Br	>	Cl	>	S	>	P	>	O	>	N	>	C	>	² H	>	¹ H



(a) (*E*)-2-Chlorobut-2-ene



(b) (*Z*)-2-Chlorobut-2-ene



Proprietà fisiche degli alcheni

Composto	Formula	Aspetto	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)
Etene	C_2H_4	gas incolore	-169	-102
Propene	C_3H_6	gas incolore	-185	-48
1-butene	C_4H_8	gas incolore	-185	-6,5
1-pentene	C_5H_{10}	gas incolore	-	+30

Gli alcheni hanno proprietà simili a quelle degli alcani con pari numero di atomi di carbonio, rispetto ai quali presentano una densità un po' più alta e un punto di ebollizione un po' più basso

REAZIONI DEGLI ALCENI

Sono molto più reattivi degli alcani

La reazione caratteristica degli alcheni è l'addizione al C=C

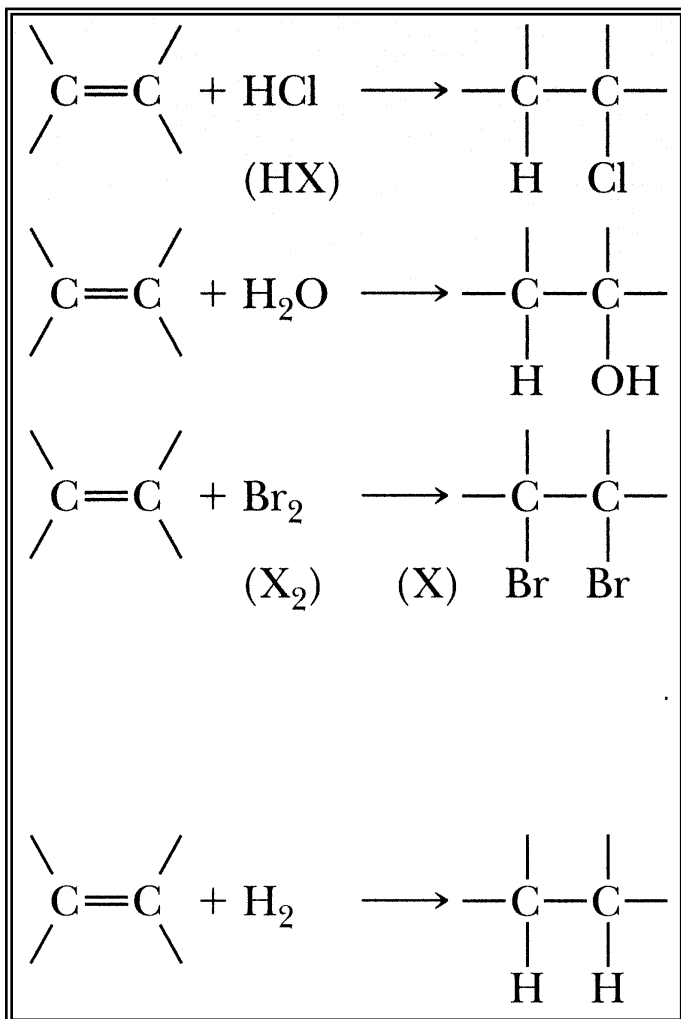
ADDIZIONE ELETTROFILA

Idroalogenazione

Idratazione (acido-catalizzata)

Alogenazione

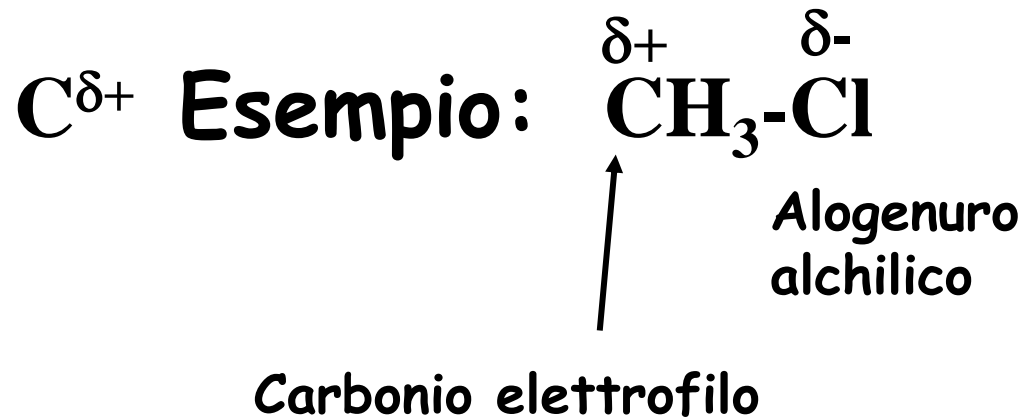
Idrogenazione (riduzione)



Elettrofilo

= una specie carente di elettroni, capace di accettare una coppia di elettroni presente su un atomo, formando così un nuovo legame covalente con l'atomo donatore di elettroni (**nucleofilo**)

Esempi di elettrofili:

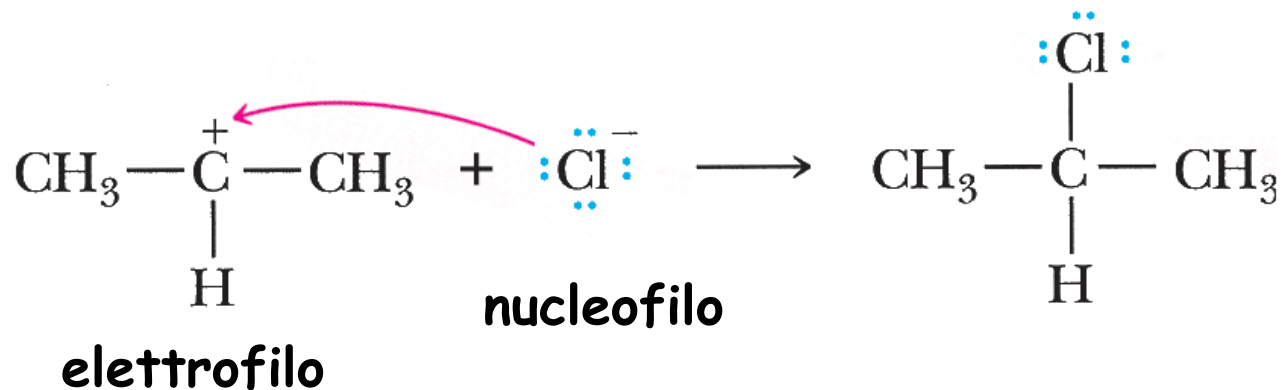
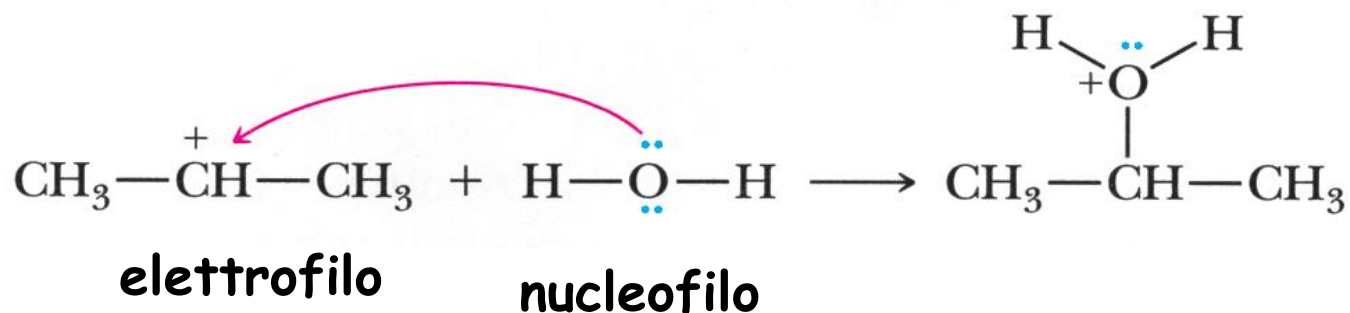


Nucleofilo

= una specie con una coppia di elettroni non condivisa su un atomo oppure una specie ricca di elettroni (C=C, ecc.)

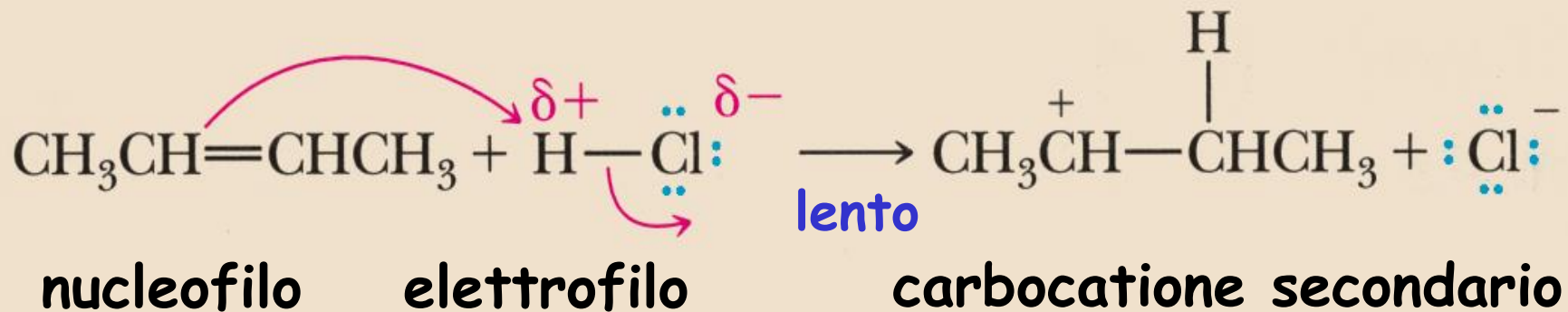


I nucleofili reagiscono con gli elettrofili formando un nuovo legame covalente

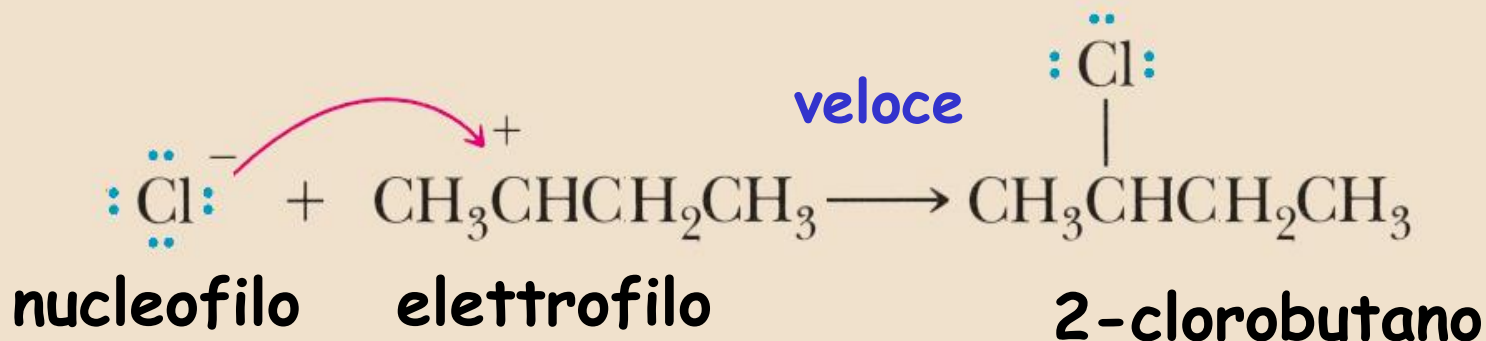


Meccanismo di ADDIZIONE ELETTROFILA di HCl al 2-butene

Stadio 1: addizione del protone e formazione di un carbocatione intermedio



Stadio 2: addizione di Cl^- al carbocatione

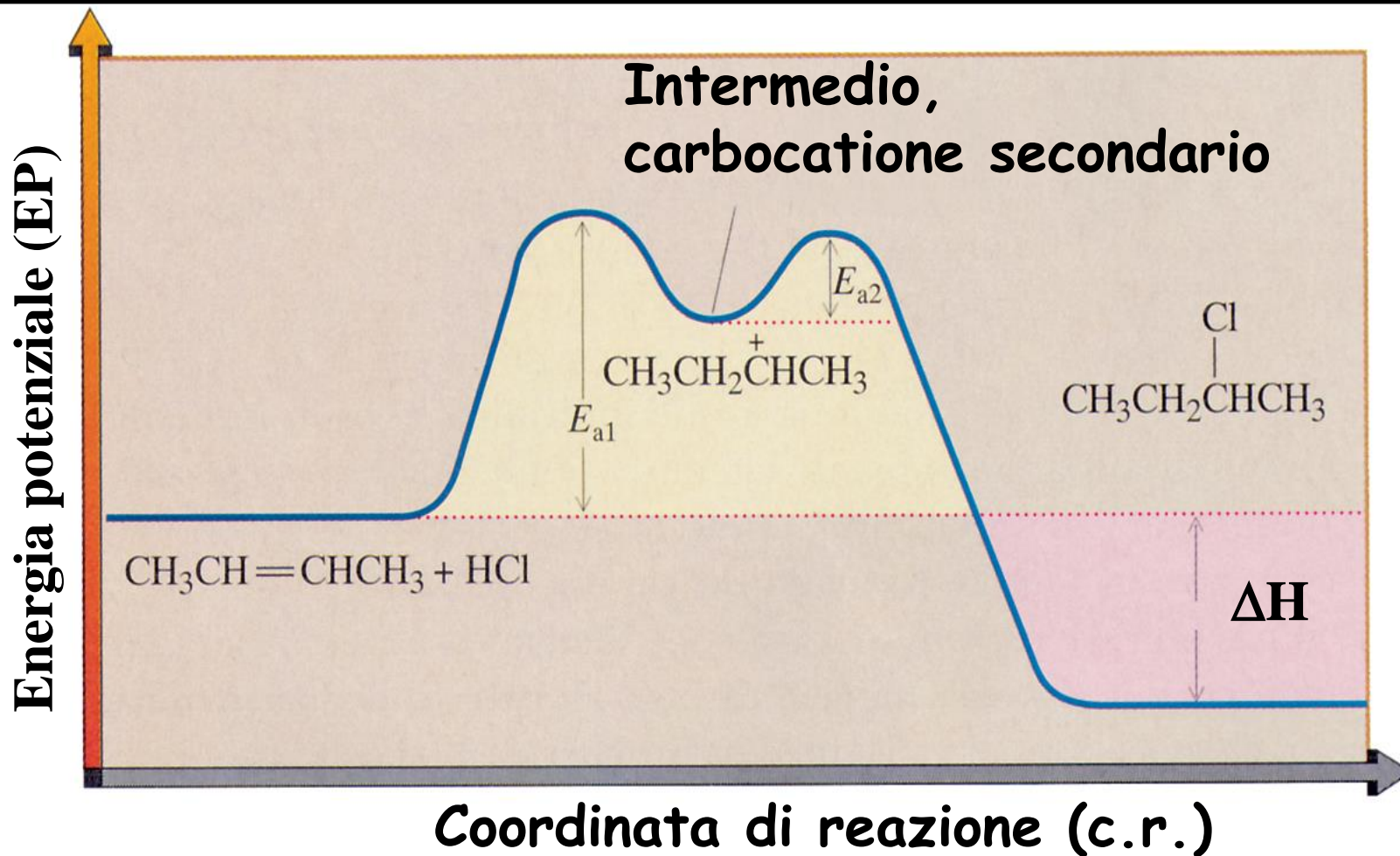


Meccanismo di reazione

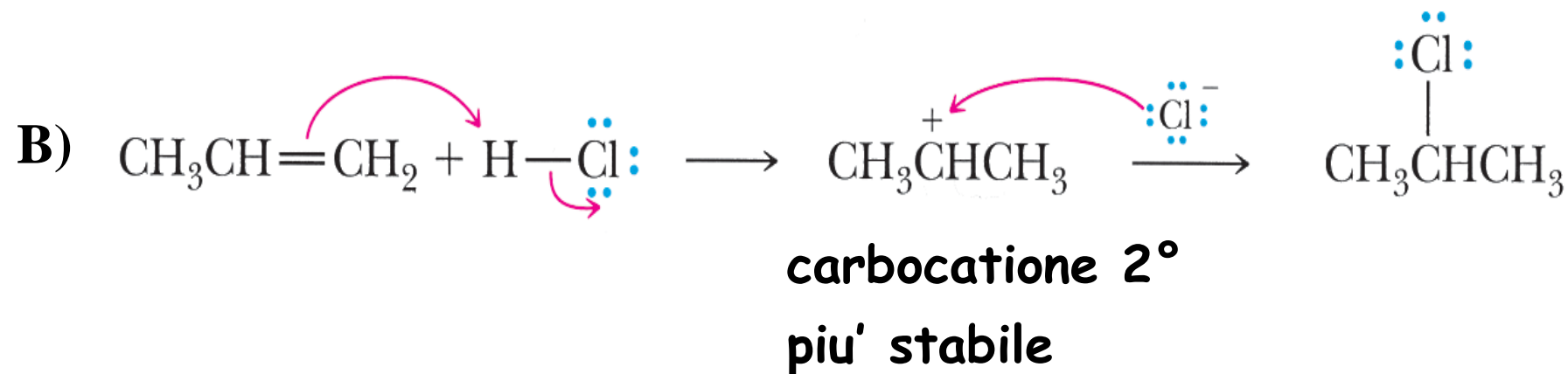
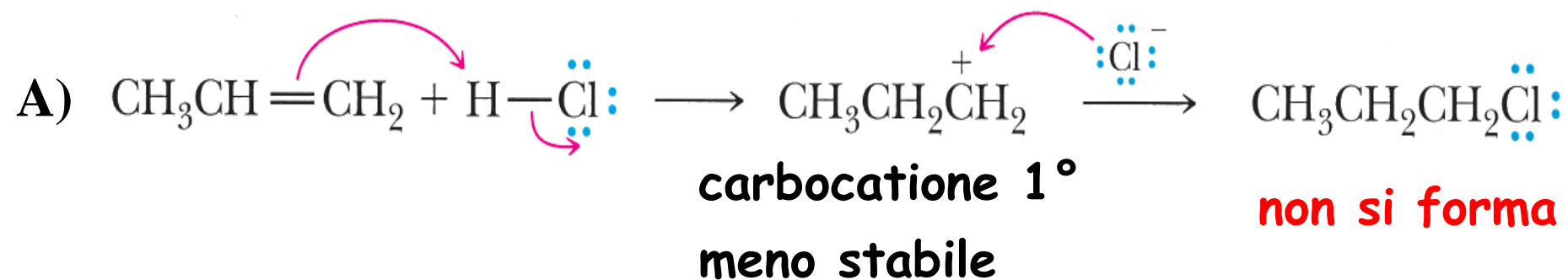
Una descrizione stadio per stadio di come avviene una reazione chimica

Diagramma della Coordinata di Reazione per l'addizione di HCl al 2-butene:

Meccanismo a due stadi

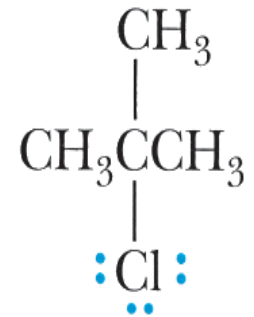
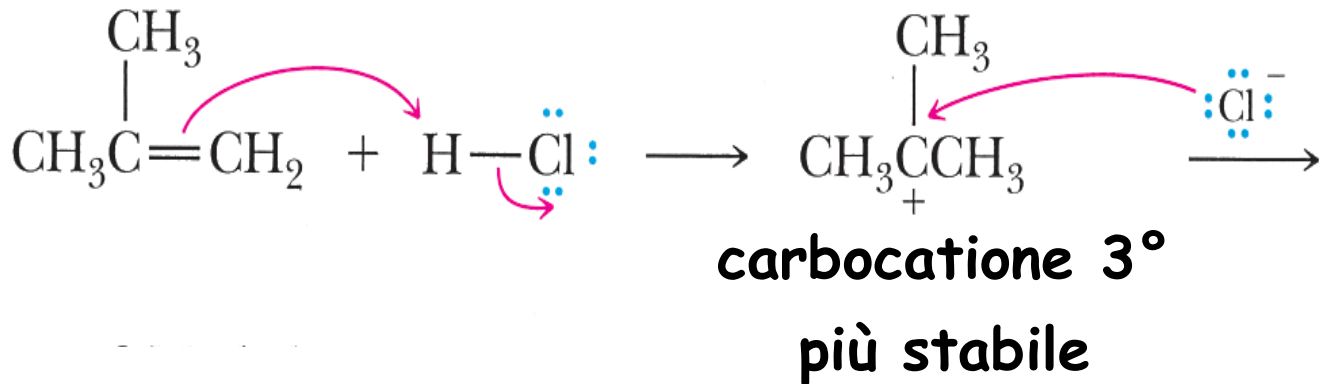
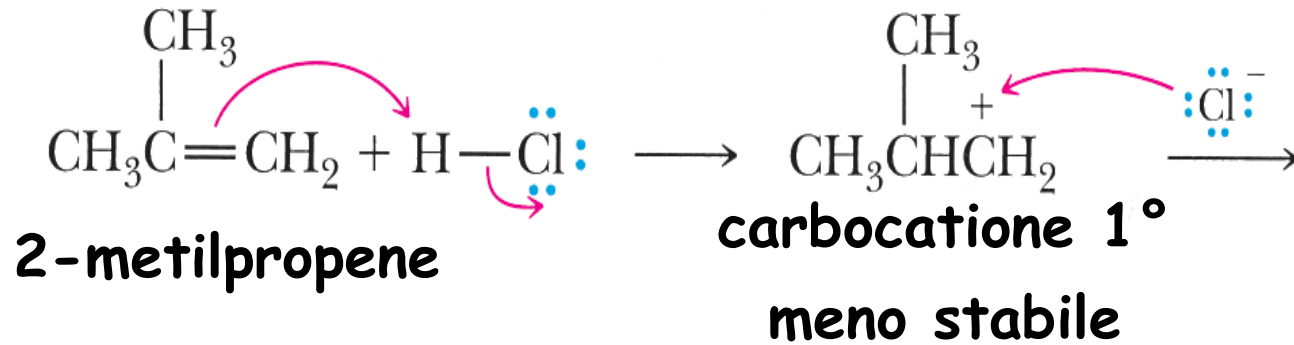


La regioselettività è dovuta alla diversa stabilità relativa dei carbocationi

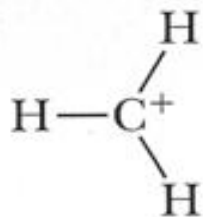


La via B) è preferita perché passa attraverso la formazione di un carbocatione più stabile (cioè, con $E_{\text{attivazione}}$ più bassa)

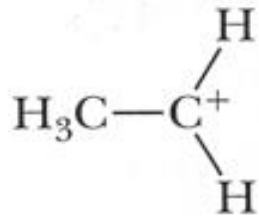
Altro esempio di regioselettività



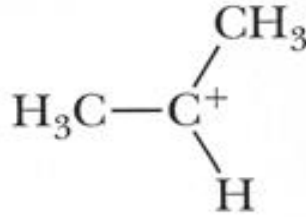
Scala di stabilità relativa dei carbocationi



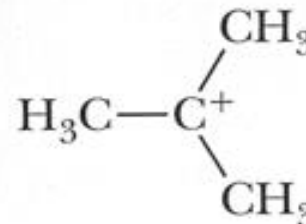
metilico



1°



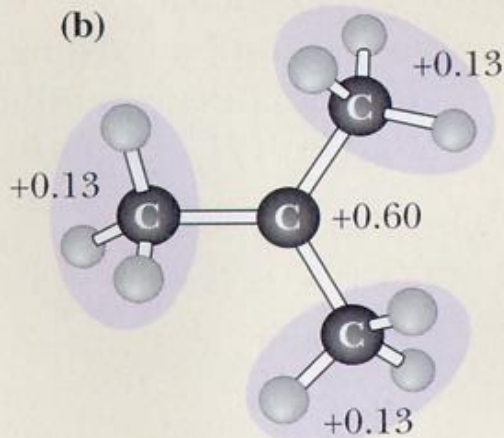
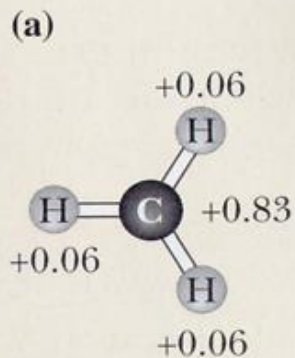
2°



3°

Stabilità crescente

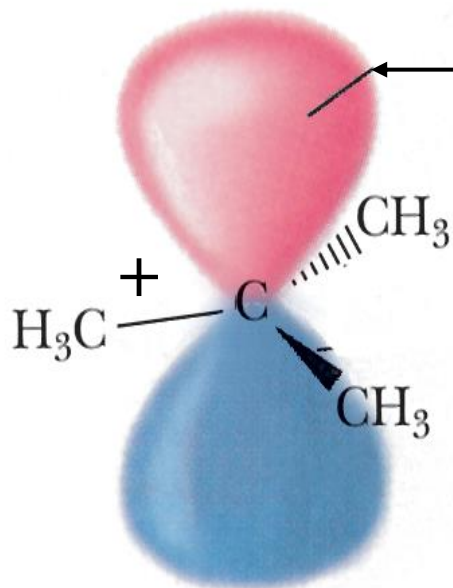
Perché?



Delocalizzazione della carica positiva per effetto induttivo.

Il carbonio positivo attira elettroni dai legami σ adiacenti

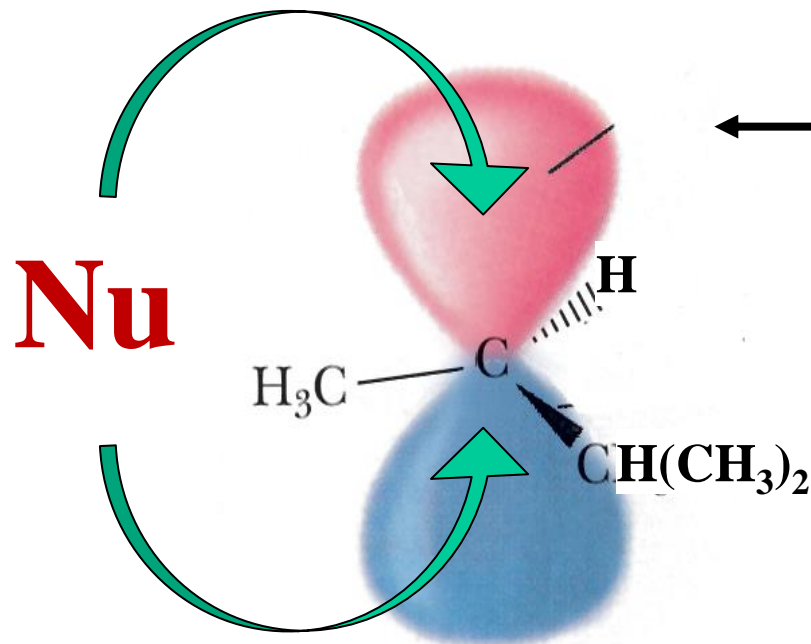
Il carbonio positivo del carbocatione è ibridato sp^2



Orbitale p
vuoto, il
carbonio ha
carenza di
elettroni

catione *tert*-butilico

Il carbonio positivo del carbocatione è ibridato sp^2



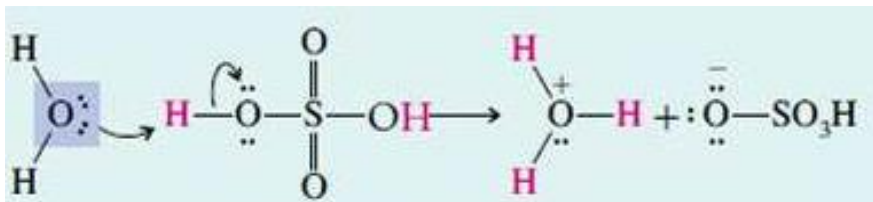
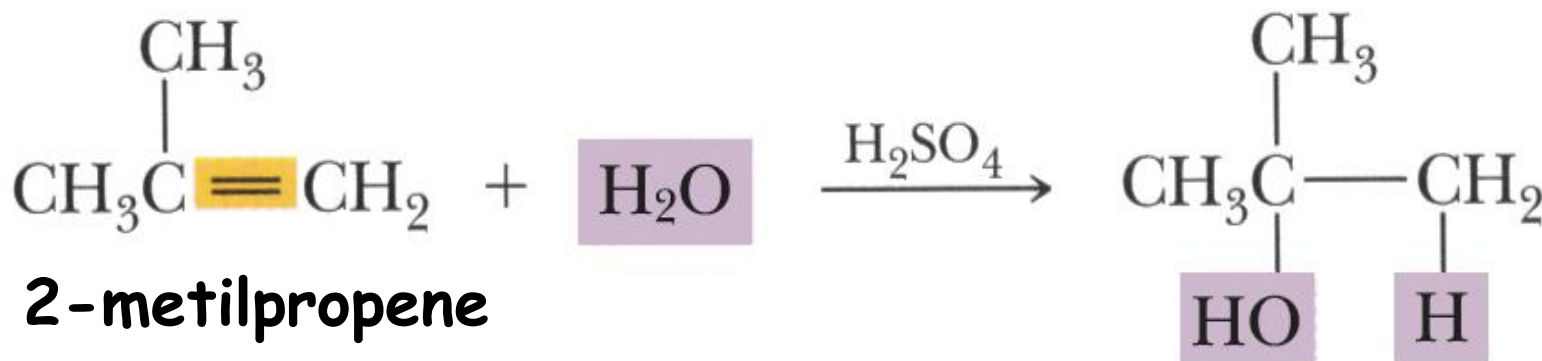
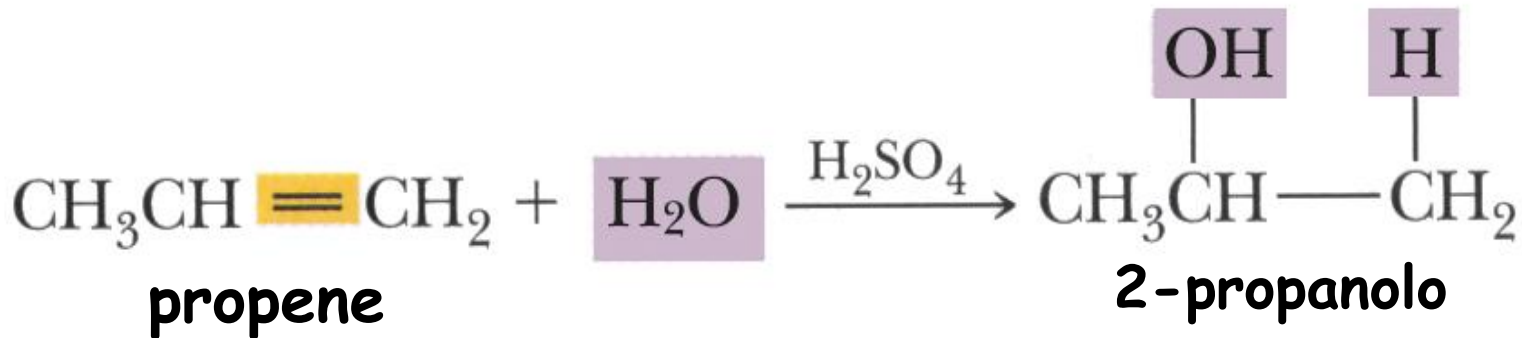
L'attacco del nucleofilo al carbocatione può avvenire da un lato o dall'altro del piano in cui giacciono i sostituenti

Se il carbonio carbocationico è legato a 3 gruppi diversi (che si trovano nel piano), si dice che è un **C prochirale**: cioè se il nucleofilo che attacca è un gruppo \neq da quelli già esistenti, il carbonio C^+ diventerà un **C chirale** R o S.

Se l'attacco non è diretto preferenzialmente da un lato o dall'altro per ingombro sterico si ottengono **entrambi gli stereocentri** R ed S.

Addizione di acqua (idratazione)

catalizzata da acidi

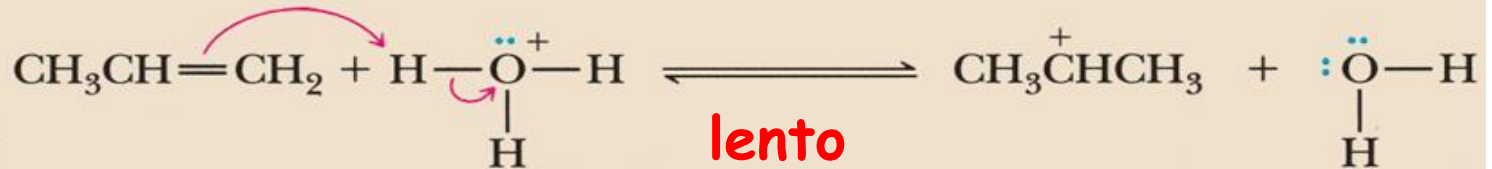


*Acido solforico:
acido molto forte*

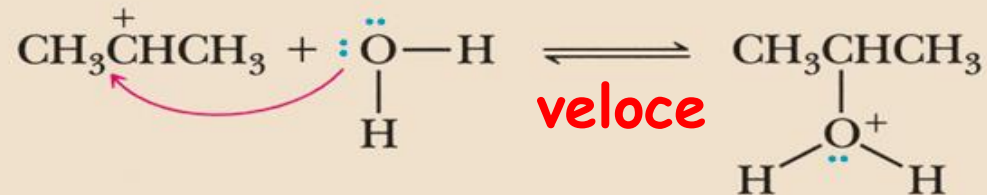
2-metil-2-propanolo

Meccanismo dell'idratazione acido-catalizzata del propene

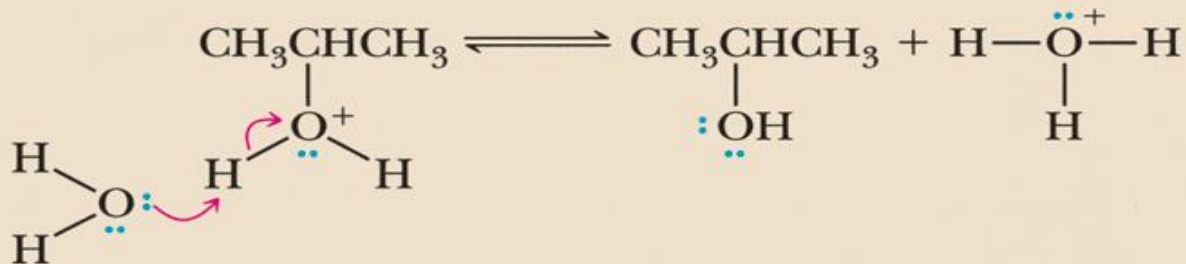
Stadio 1: addizione del protone e formazione del carbocatione



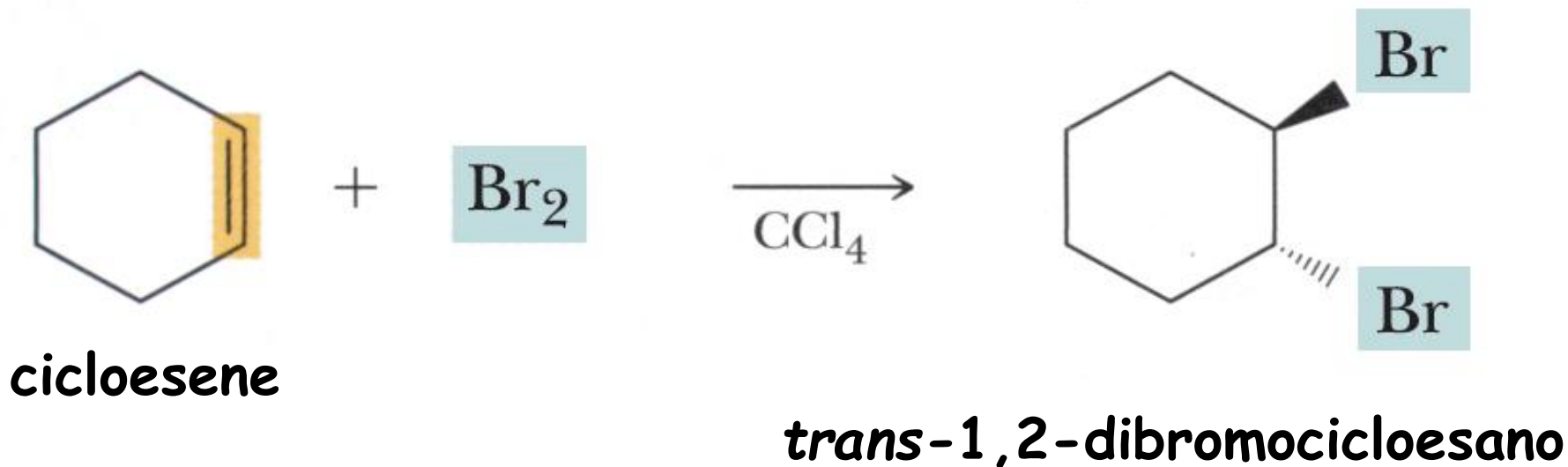
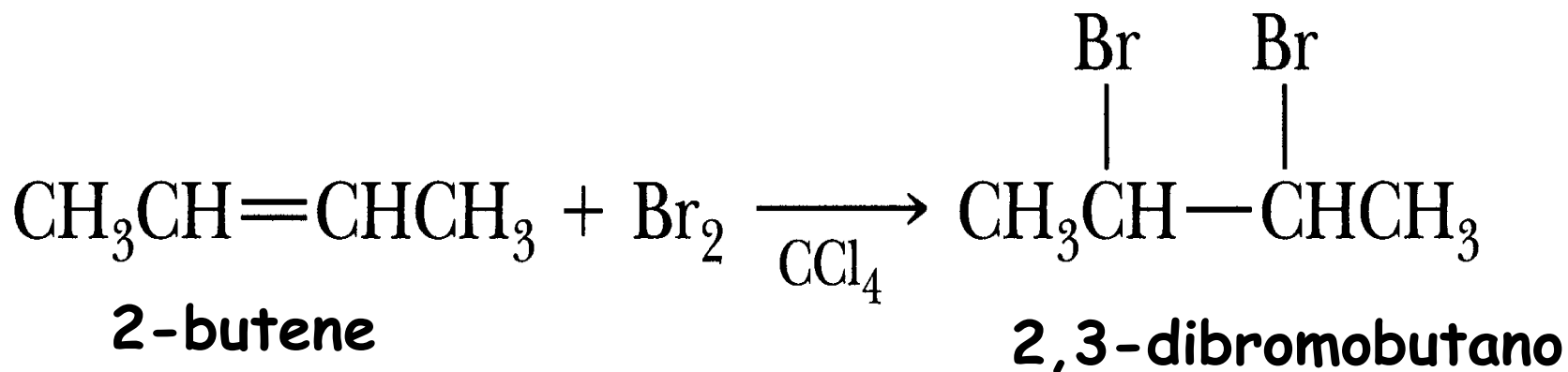
Stadio 2: addizione del nucleofilo debole H_2O al carbocatione



Stadio 3: trasferimento di un protone (reazione acido-base)



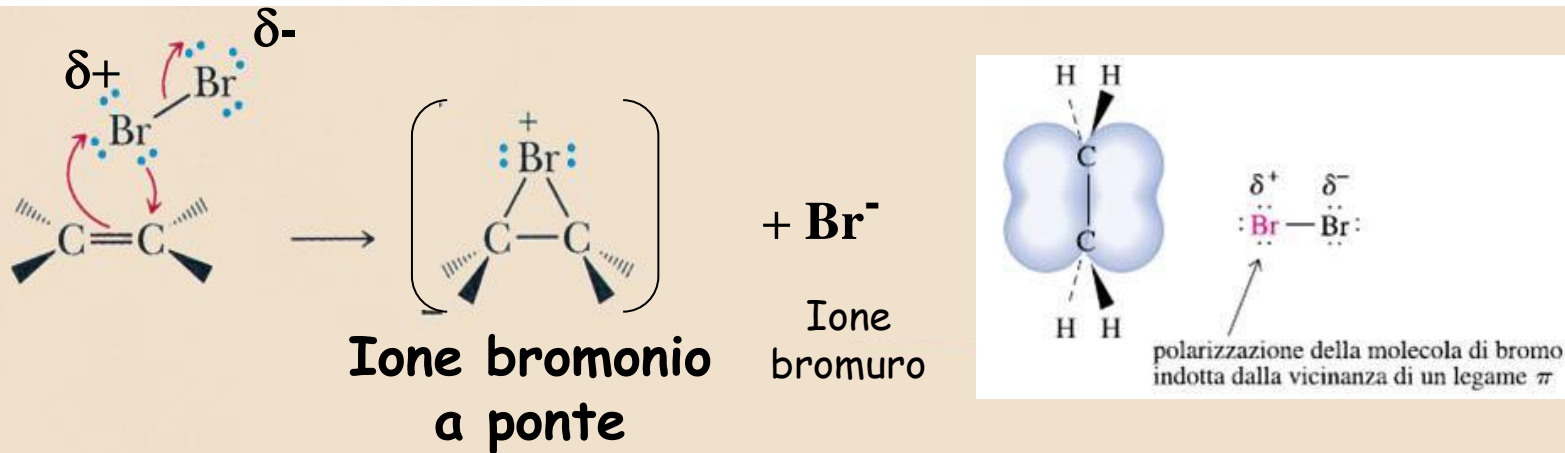
Addizione di bromo e cloro



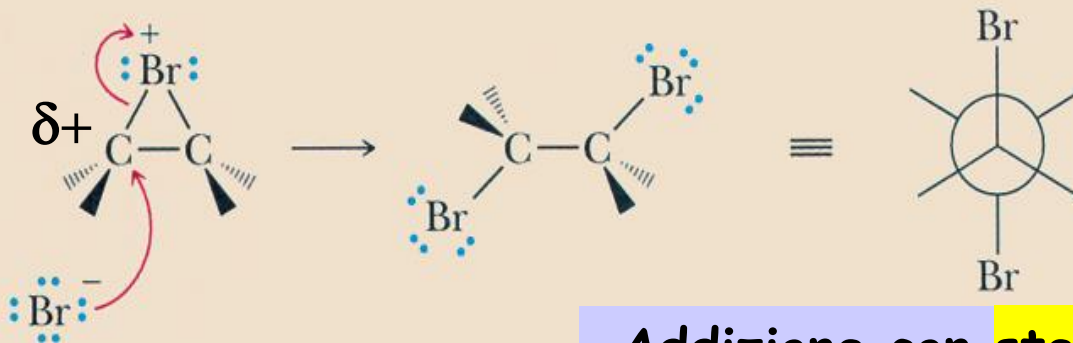
È questa una reazione **STEREOSELETTIVA** perché porta al solo stereoisomero *trans*

Meccanismo dell'addizione di bromo al C=C

Stadio 1: gli elettroni π attaccano uno degli atomi della molecola di bromo con formazione di un catione intermedio

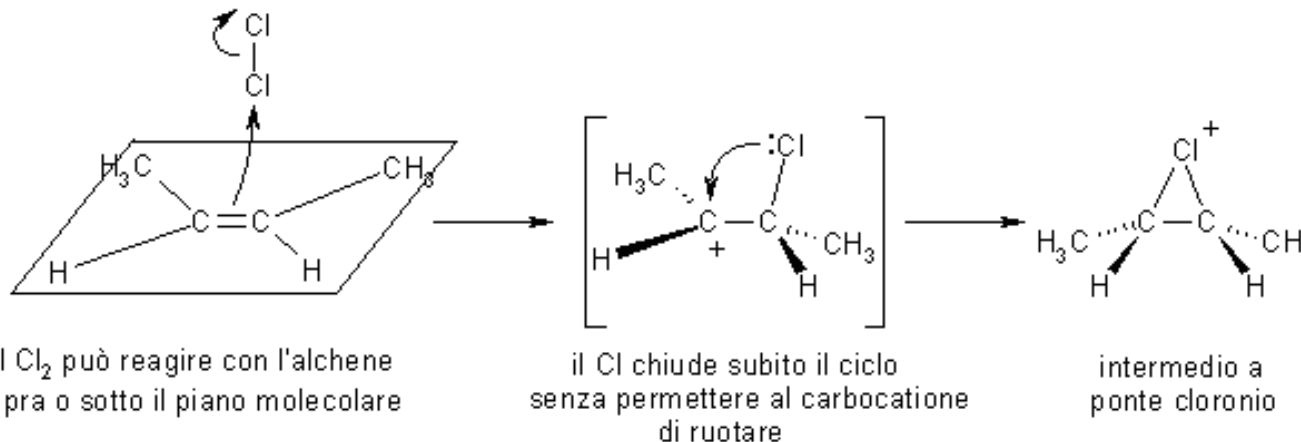


Stadio 2: addizione dello ione bromuro al carbonio elettrofilo δ^+



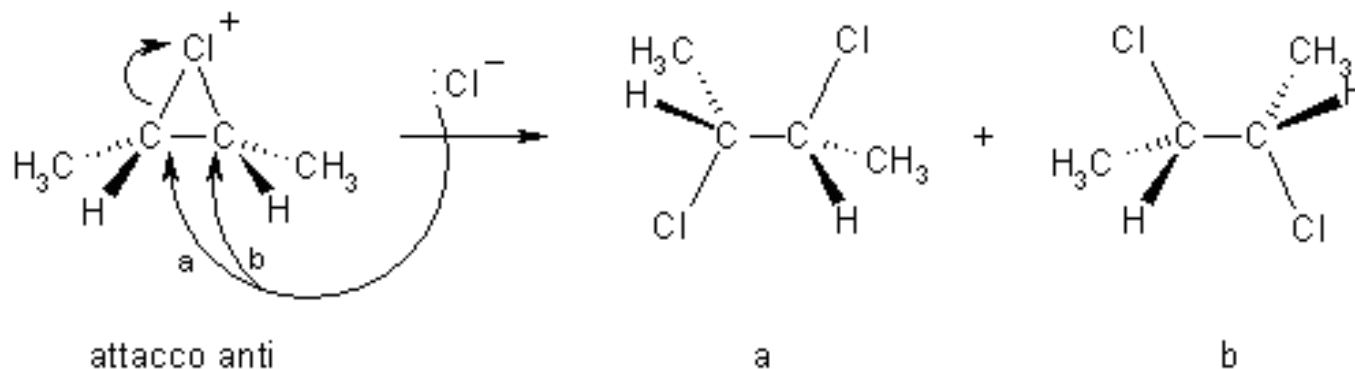
Addizione con stereoselettività anti

Meccanismo dell'addizione di cloro al C=C



Ponte cloronio: più stabile rispetto ad un carbocatione aperto. Tutti gli atomi raggiungono l'ottetto elettronico.

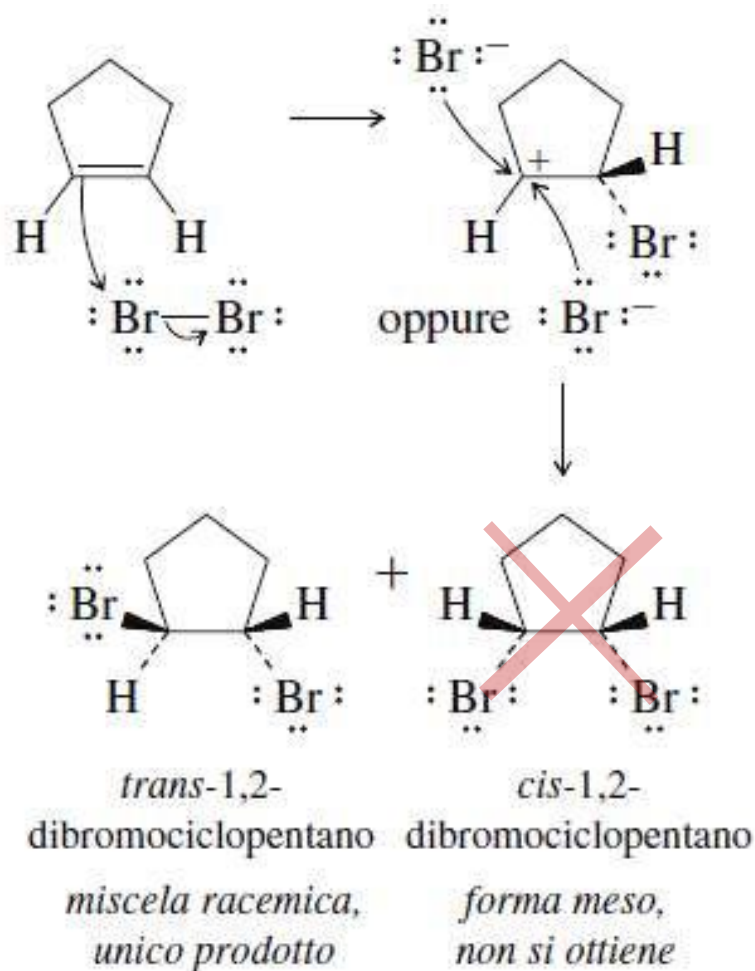
L'atomo di cloro legato a ponte **impedisce l'attacco del secondo cloro da questo lato della molecola e obbliga quindi il Cl^- ad attaccare il carbocatione dalla parte opposta rispetto al piano dell'alchene.**



Meccanismo dell'addizione di bromo al C=C

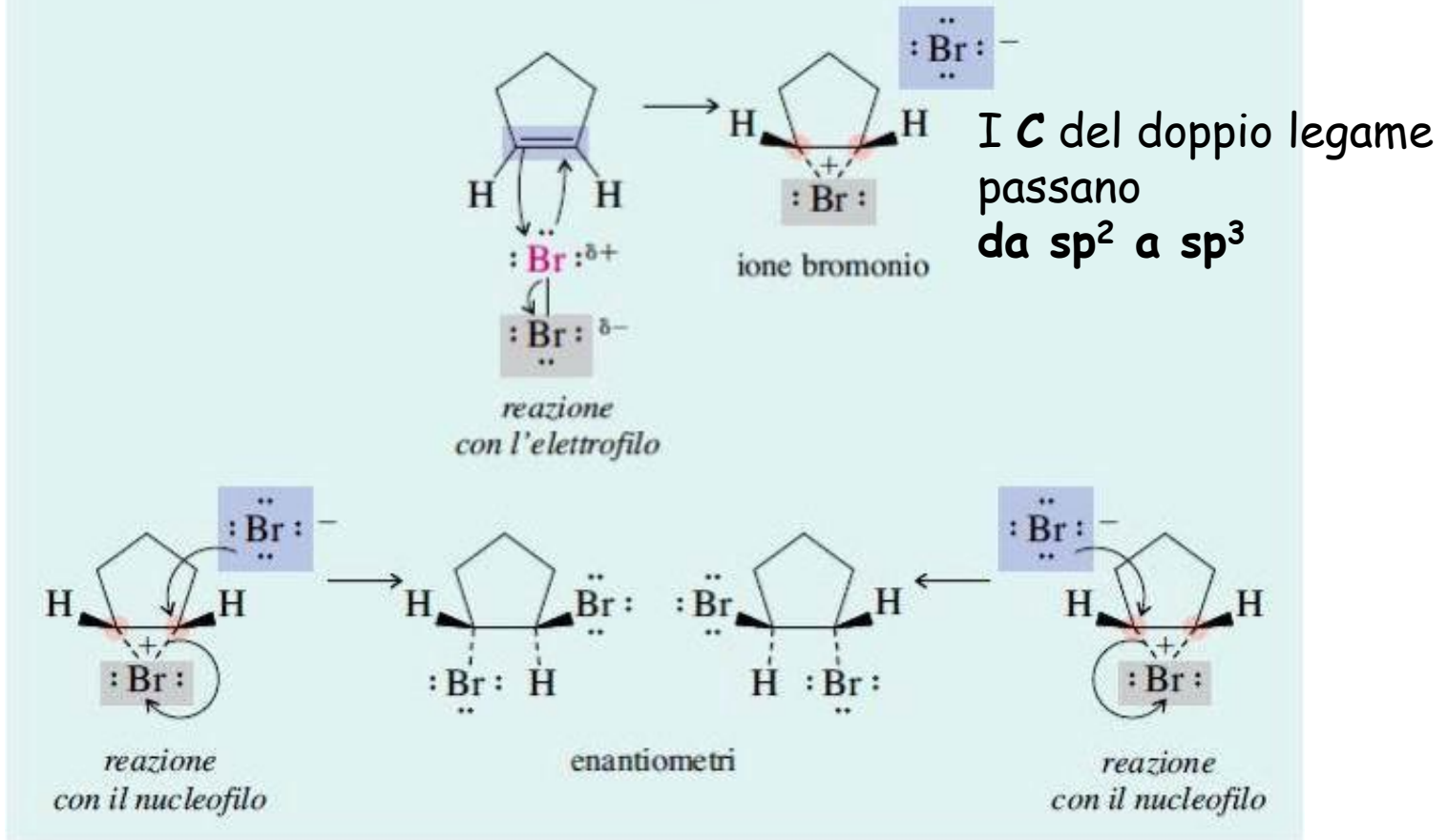
Se l'addizione di bromo al ciclopentene procedesse con la formazione di un carbocatione intermedio planare, ci si dovrebbe aspettare nel prodotto finale una certa quantità di *cis*-1,2-dibromociclopentano: infatti, il secondo stadio della reazione (l'attacco dello ione bromuro Br^-), dovrebbe aver luogo su entrambe le facce del carbocatione planare.

Di fatto dalla reazione si ottiene solo l'isomero *trans* e questa osservazione suggerisce che il catione intermedio sia uno ione bromonio ciclico.



Decorso di reazione

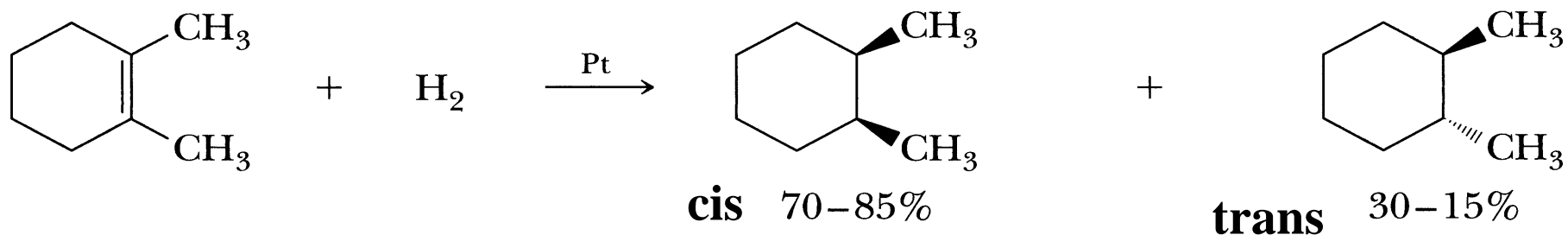
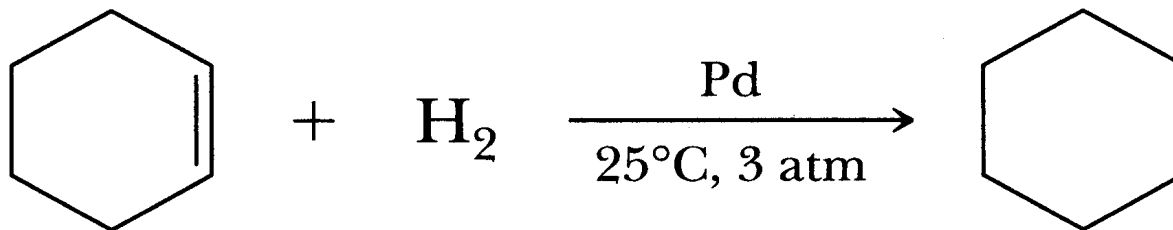
L'addizione di bromo ad un alchene



L'apertura dello ione bromonio provoca **inversione di configurazione** sull'atomo di C attaccato dallo ione bromuro e **ritenzione di configurazione** sull'atomo di C al quale rimane legato il bromo dello ione bromonio.
Complessivamente l'addizione al doppio legame fornisce una **miscela racemica**

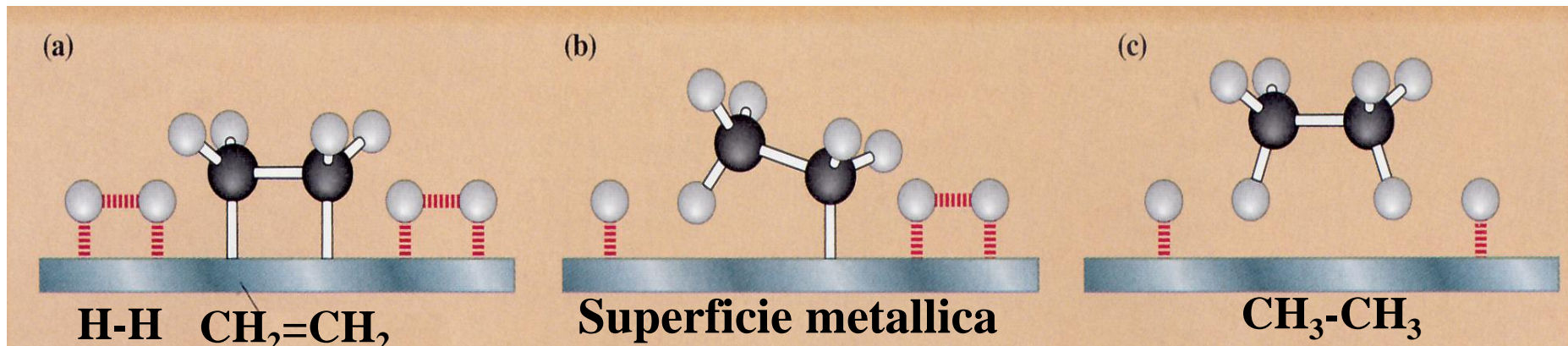
Riduzione degli alcheni (idrogenazione)

Sintesi di alcani



1,2-dimetilcicloesene

Meccanismo dell'idrogenazione catalitica degli alcheni



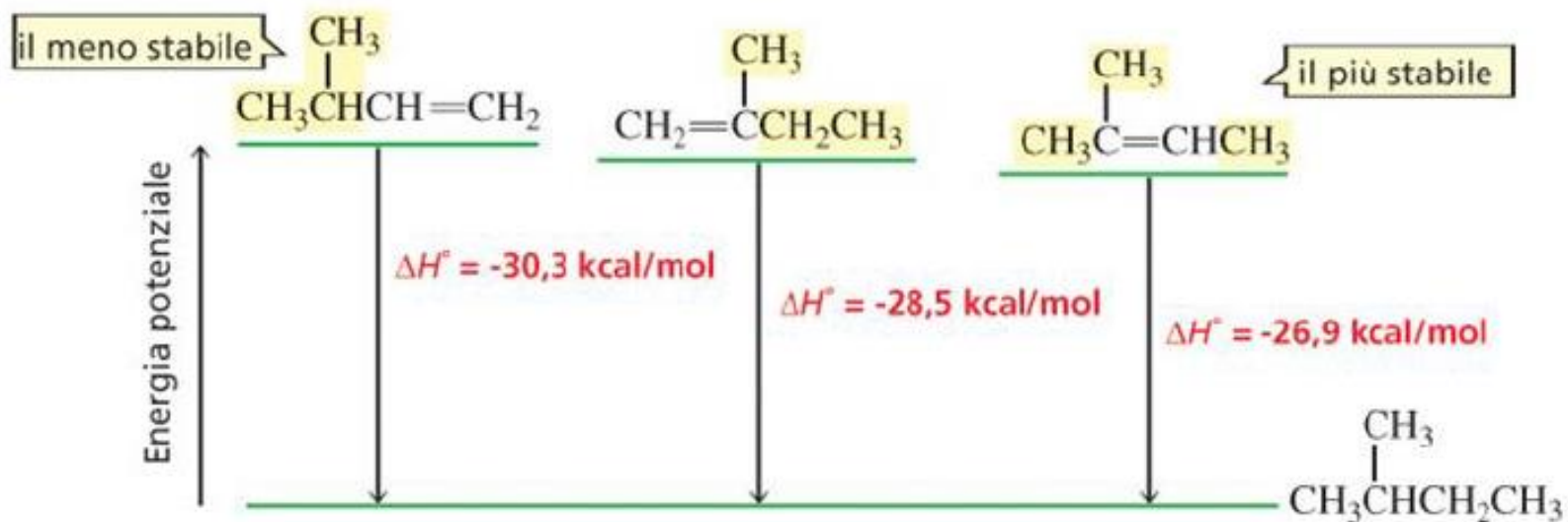
La riduzione di un alchene ad un alcano è un processo esotermico



ΔH° : calore di idrogenazione

Più l'alchene è stabile, minore sarà il calore sviluppato (cioè rilasciato nell'ambiente) nella idrogenazione

Stabilità relativa degli alcheni



Calori di idrogenazione di alcheni



L'alchene trans
è più stabile del
cis

L'alchene tetra-
sostituito è il
più stabile

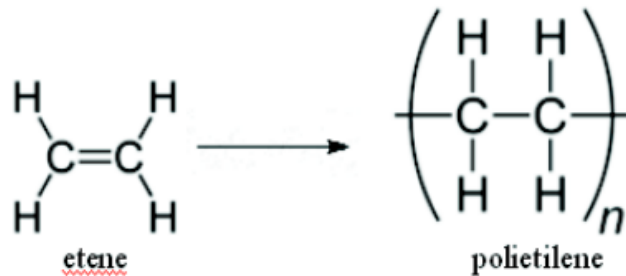
Poliaddizione

Le molecole degli alcheni, in opportune condizioni, tendono a formare molecole molto lunghe (macromolecole), dette polimeri.

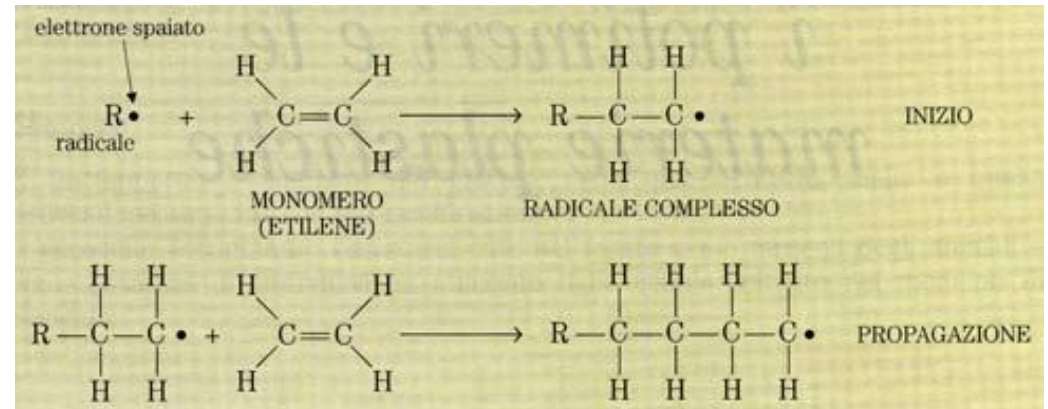
Le singole molecole (monomeri) si legano tra loro mediante la reazione di poliaddizione.

Nel caso dell'etene la poliaddizione porterà alla formazione di un polimero noto come polietilene.

Meccanismo radicalico:

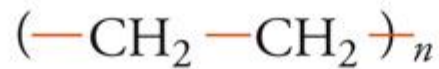


(PE) contenitori per alimenti, tubi per irrigazione ecc.

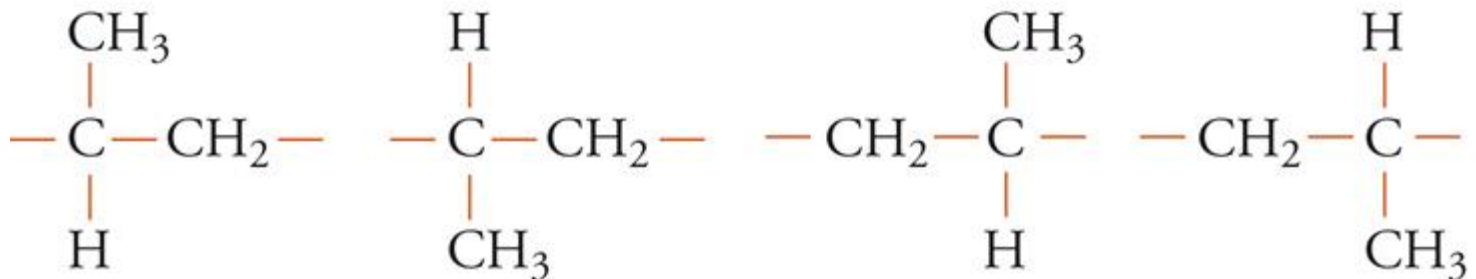


Aumentando n , cioè il grado di polimerizzazione, cioè il peso molecolare, nei polimeri aumentano la resistenza alla trazione, la durezza, la viscosità.

Etilene: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 1 solo modo di concatenamento

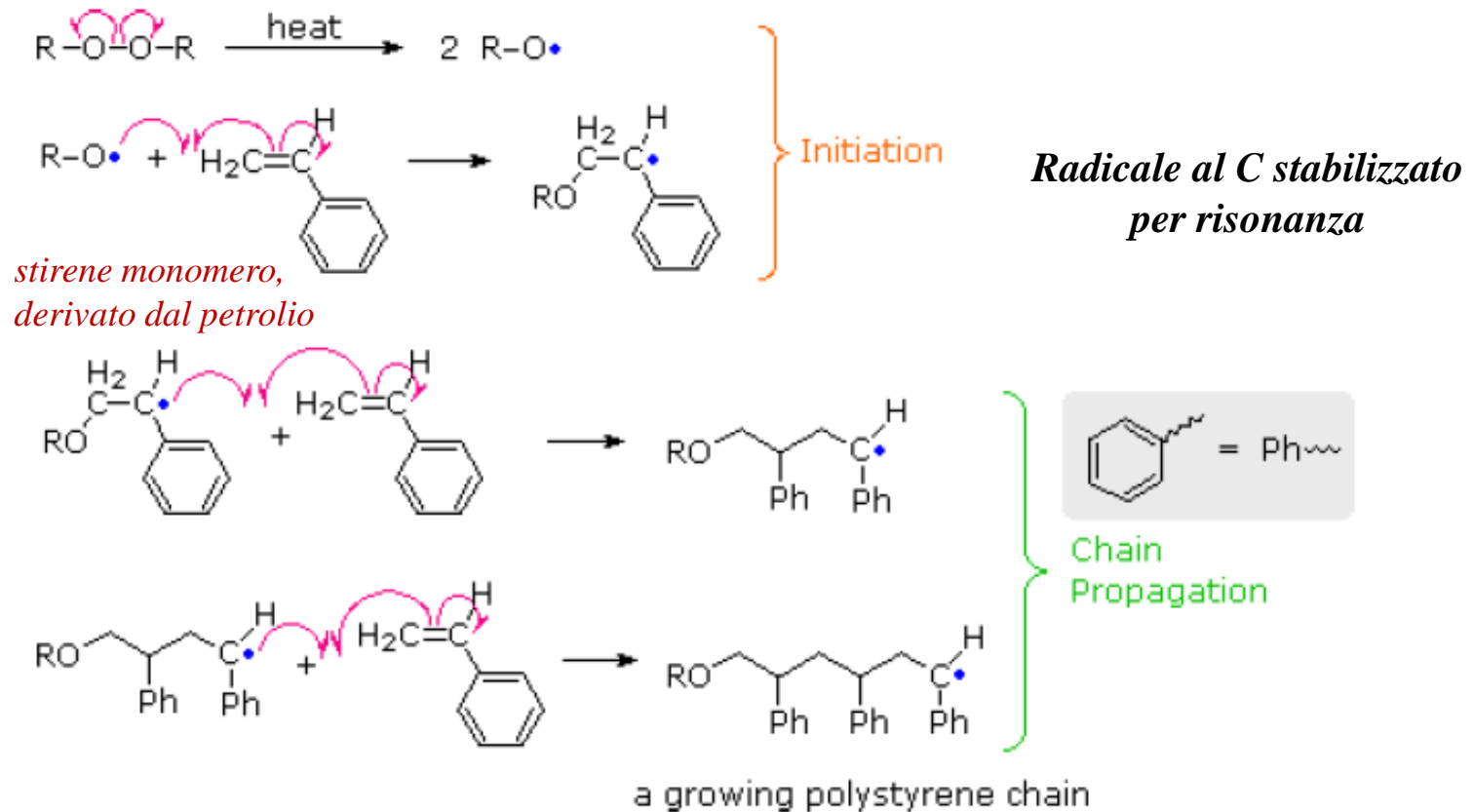


Propilene: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ 4 differenti modi di concatenamento:

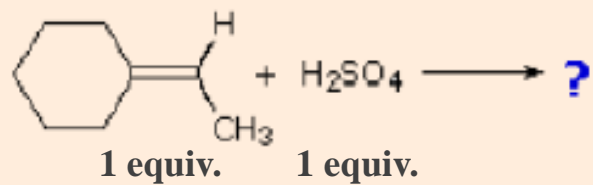
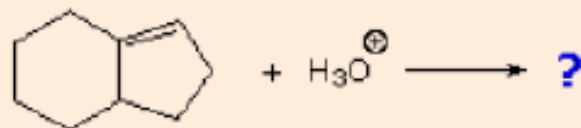
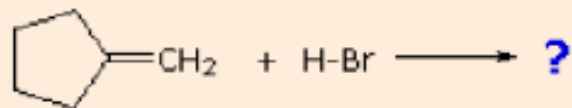
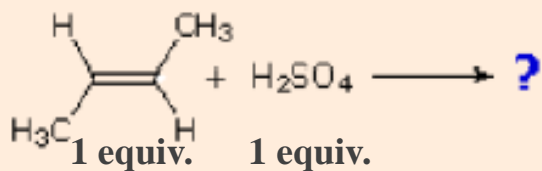
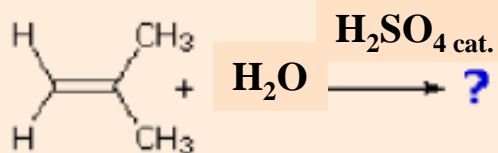
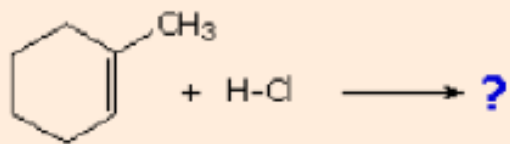


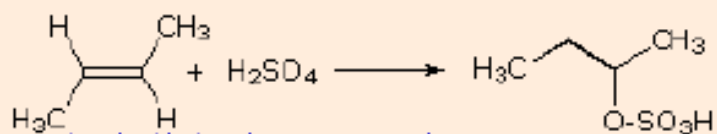
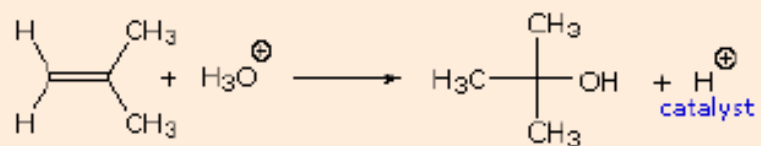
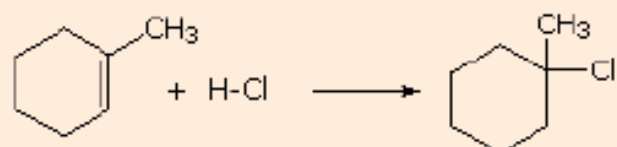
1000 unità si possono concatenare in 10^{600} modi differenti

Polimerizzazione



La denominazione commerciale del polistirene è “**polistirolo**” (PS); polistirene espanso (EPS): materiale estremamente resistente agli acidi minerali concentrati e diluiti, alle soluzioni alcaline, agli alcoli e all’acqua; non resiste ai solventi organici, alla benzina. Il materiale ha una conduttività termica ridotta. Questo grazie alla sua struttura cellulare chiusa, formata per il 98% di aria, caratteristica che gli conferisce un’ottima efficacia come isolante termico. Due le caratteristiche principali su questo fronte: la permeabilità al vapore acqueo e l’impermeabilità all’acqua. L’EPS, infatti, è permeabile al vapore acqueo, quindi traspirante, ma è impermeabile all’acqua. La permeabilità al vapore acqueo fa sì che all’interno di edifici e ambienti isolati con EPS non si formino muffe.





This double bond is symmetrical

