

Lezione 12

13.1

- Alcheni e Alchini

13.2

- Struttura di alcheni e alchini

13.3

- nomenclatura

13.4

- Proprietà fisiche

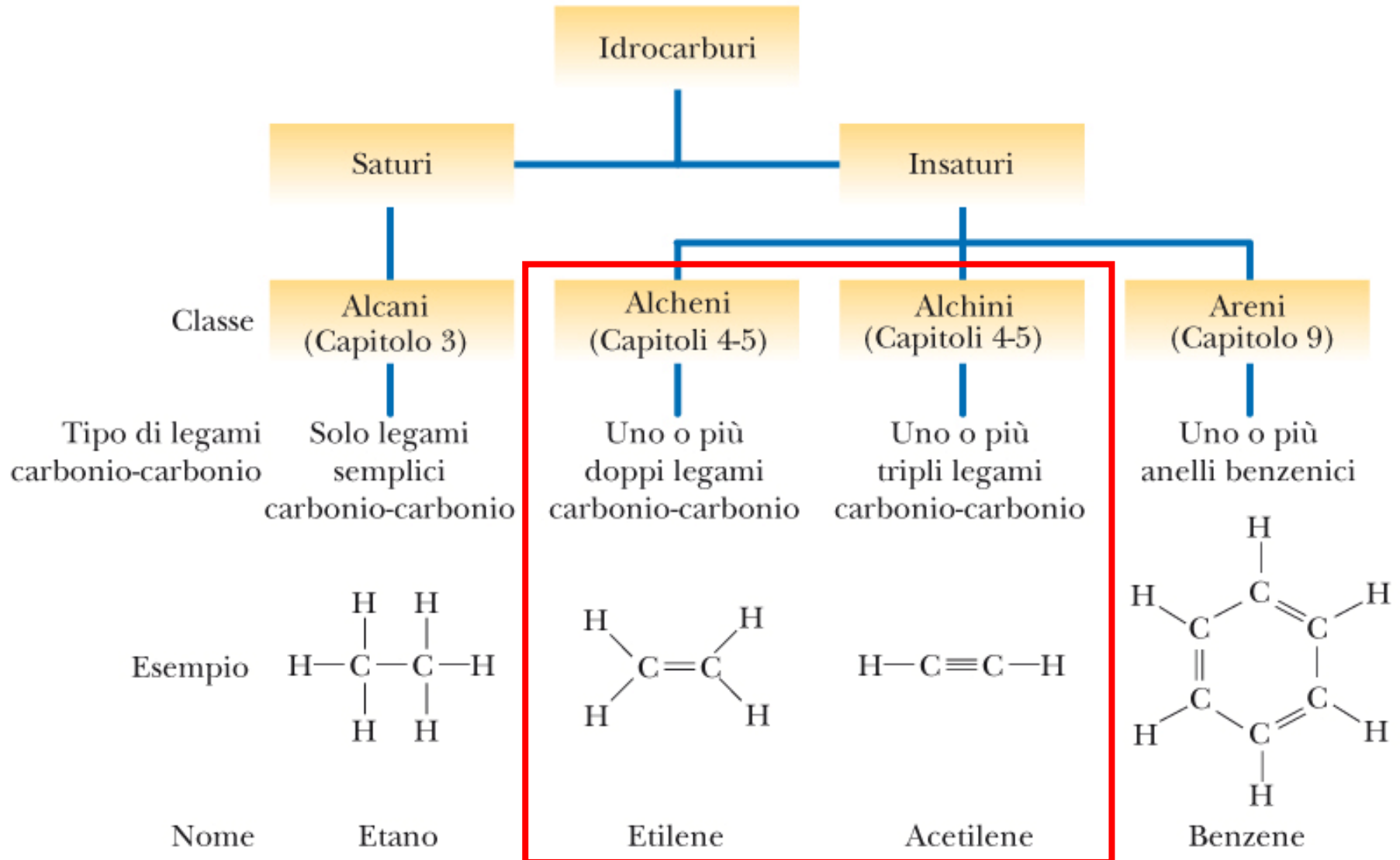
13.5

- Terpeni

13.6

- Reazioni: addizione elettrofila

GLI IDROCARBURI



Strutture e forme di alcheni e alchini

Gli alcheni

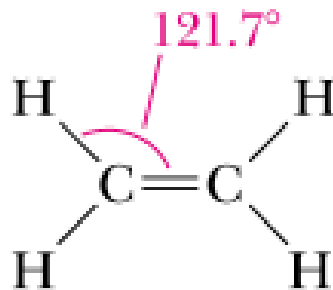
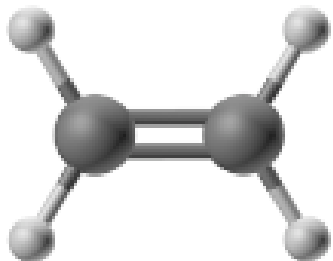
Teoria della repulsione del doppietto di elettroni del guscio di valenza (VSEPR)

Angolo di legame di **120°** intorno a ciascun carbonio in un doppio legame.

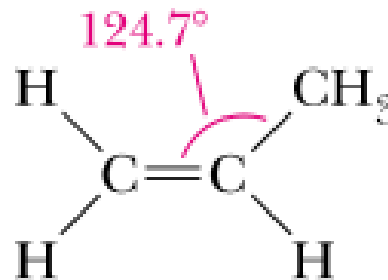
Piccole differenze dal valore predetto indotta dai sostituenti

L'angolo di legame H—C—C osservato nell'etilene: 121.7°

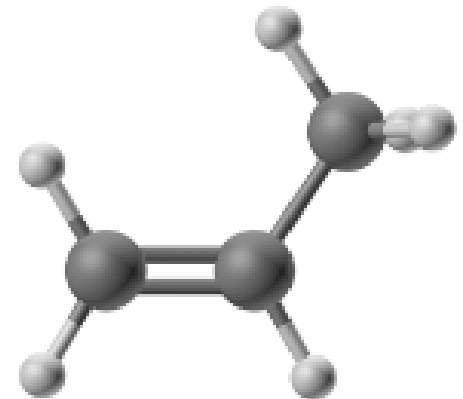
L'angolo di legame C—C—C nel propene, per esempio, è di 124.7°.



Etilene



Propene



Strutture e forme di alcheni e alchini

Gli alcheni: Modello della sovrapposizione degli orbitali di un doppio legame carbonio-carbonio

Un doppio legame carbonio-carbonio consiste di:

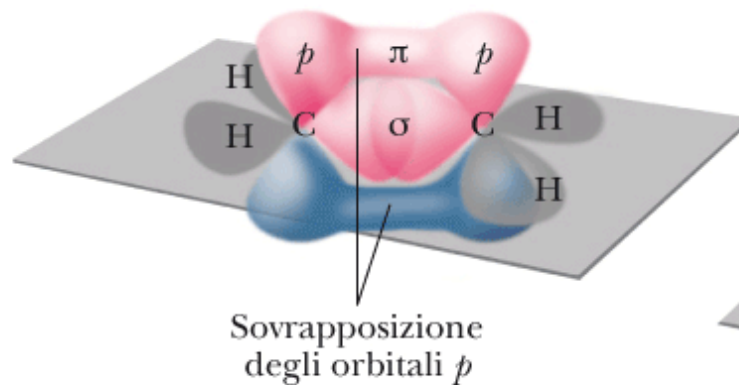
un legame sigma (σ)

Un legame pi greco (π).

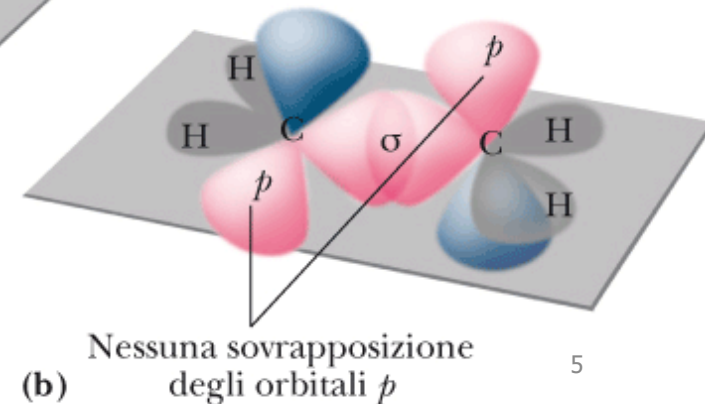
Situazione del carbonio:

tre orbitali ibridi $sp^2 \rightarrow 3$ legami sigma.

Un orbitale p $\rightarrow$ un legame π



(a)



(b)

Strutture e forme di alcheni e alchini

Gli alcheni: Modello della sovrapposizione degli orbitali di un doppio legame carbonio-carbonio

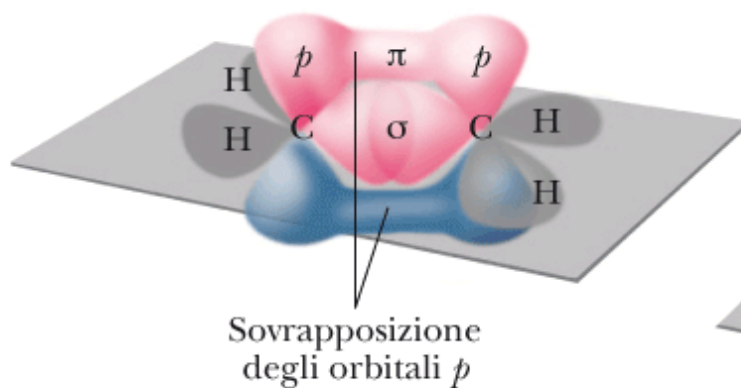
Un doppio legame carbonio-carbonio consiste di:

un legame sigma (σ)

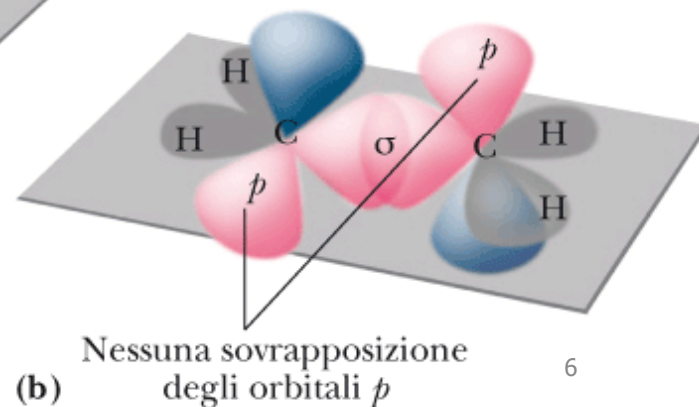
Un legame pi greco (π).

Occorrono circa 264 kJ/mol (63 kcal/mol) di energia per rompere il doppio legame dell'etilene

Rotazione intorno al doppio legame: IMPOSSIBILE



(a)



(b)

Struttura degli alchini

Il gruppo funzionale di un alchino è un **triplo legame carbonio-carbonio**.

Alchino più semplice: **etino**, C_2H_2 .

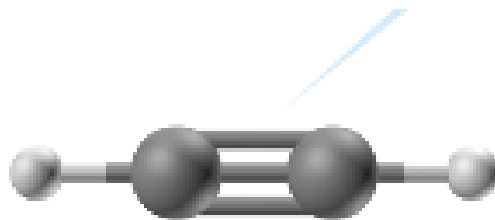
molecola lineare; tutti gli angoli di legame sono di 180°

Triplo legame:

sovrapposizione di orbitali ibridi sp di atomi di carbonio adiacenti per formare un legame sigma,

sovrapposizione di orbitali $2p_y$ paralleli per formare un legame π e sovrapposizione di orbitali $2p_z$ paralleli per formare un secondo legame π .

Acetilene

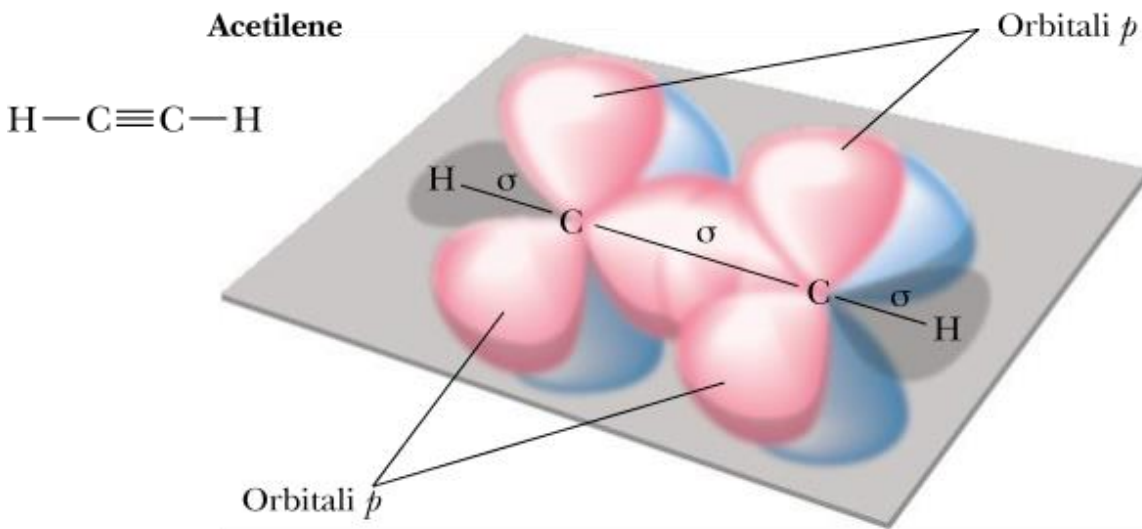


Vista di lato



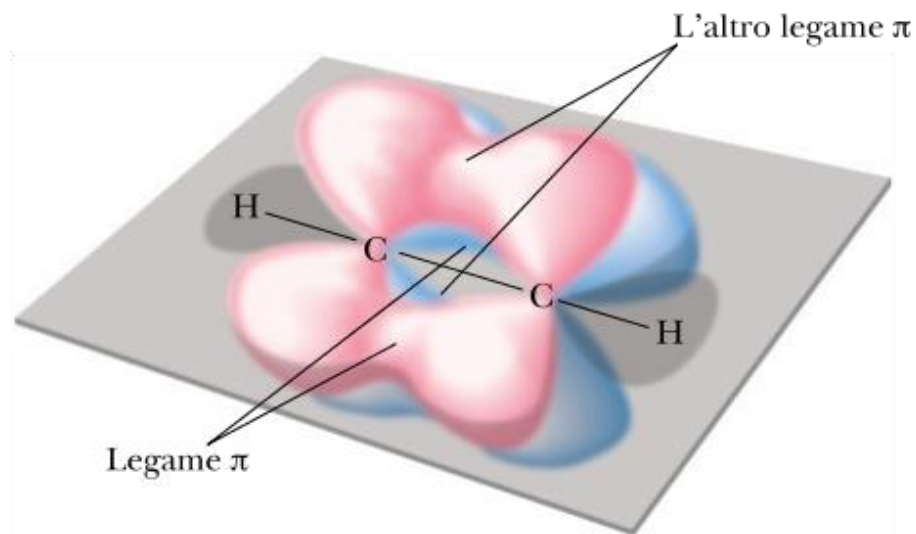
Vista dall'estremità

Struttura degli alchini

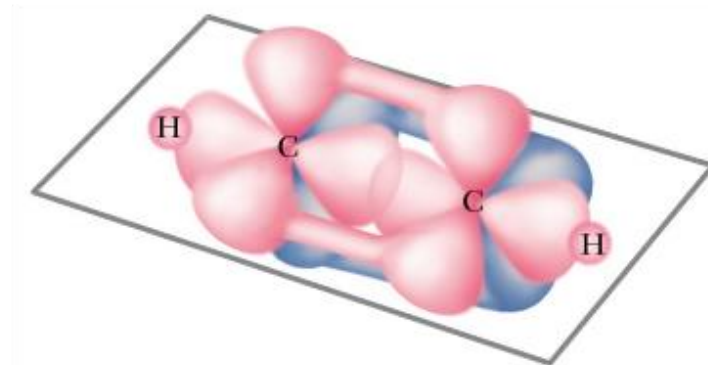


(a)

Scheletro σ e
disposizione
legami π



(b)



(c)

Nomenclatura di **alcheni** e alchini

Nomi IUPAC

Si cambia il suffisso **-ano** dell'alcano in **-ene**

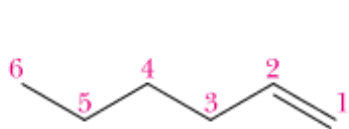
Es. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ è chiamato etene e $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ è chiamato propene.

Per gli alcheni con più atomi di carbonio:

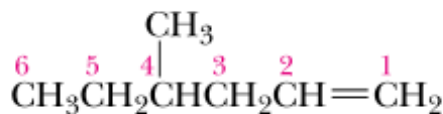
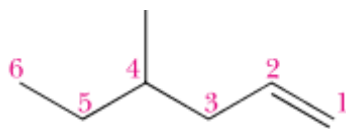
numerare la **catena** carboniosa **più lunga** contenente il **doppio legame**
assegnare agli atomi di carbonio del doppio legame i numeri più bassi.

Indicare la posizione del doppio legame

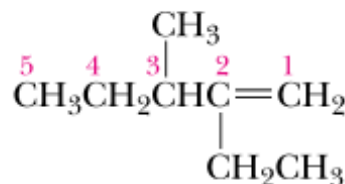
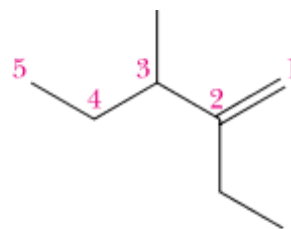
Indicare i sostituenti seguendo le regole viste per gli alcani



1-Esene



4-Metil-1-esene



2-Etil-3-metil-1-pentene

nell'assegnare i nomi agli alcheni, la catena principale è la più lunga catena contenente l'intero legame $\text{C}=\text{C}$, anche se una diversa catena che non contiene il legame $\text{C}=\text{C}$ è più lunga

Nomenclatura di alcheni e **alchini**

Nomi IUPAC

Si cambia il suffisso **-ano** dell'alcano in **-ino**

Es. $\text{HC}\equiv\text{CH}$ è chiamato etino e $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ è chiamato propino.

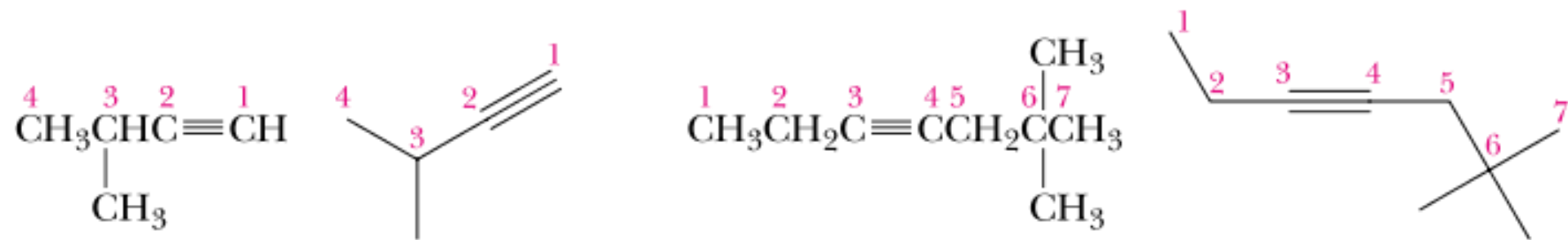
N.B.: $\text{HC}\equiv\text{CH}$ è anche chiamato acetilene

Per gli alchini con più atomi di carbonio:

numerare la catena carboniosa più lunga contenente il triplo legame

assegnare agli atomi di carbonio del doppio legame i numeri più bassi.

Indicare la posizione del triplo legame.



3-Metil-1-butino

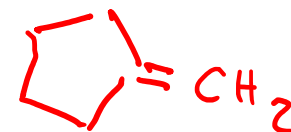
6,6-Dimetil-3-eptino



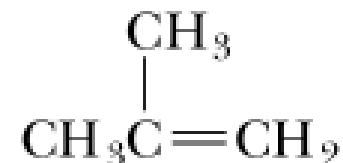
1-Buten-3-ino
Vinilacetilene

Nomenclatura di alcheni e alchini

Nomi comuni



molti alcheni sono conosciuti quasi esclusivamente con i loro nomi comuni,



Nome IUPAC: Etene

Propene

2-Metilpropene

Nome comune: Etilene

Propilene

Isobutilene

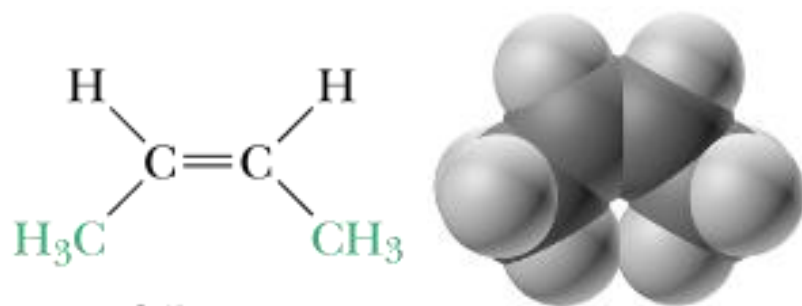
Inoltre, i nomi comuni **metilene** (un gruppo CH_2), **vinile** e **allile** sono spesso usati per mostrare la presenza dei seguenti gruppi alchenilici.

Gruppo alchenilico	Nome comune	Esempio	Nome comune
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Vinile		Vinilciclopentano
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Allile		Allilciclopentano

Isomeria *cis-trans* negli alcheni

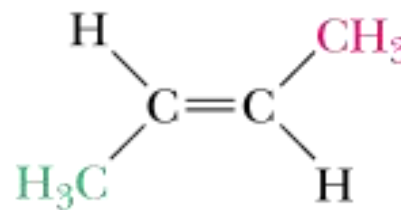
Quando il doppio legame lega due gruppi differenti si ha isomeria *cis-trans*.

Esempio: il 2-butene



cis-2-Butene

p.f. -139°C , p.e. 4°C



trans-2-Butene

p.f. -106°C , p.e. 1°C

la tensione dovuta all'interazione di non legame (sterica) conferisce meno stabilità al *cis*-2-butene rispetto al *trans*-2-butene

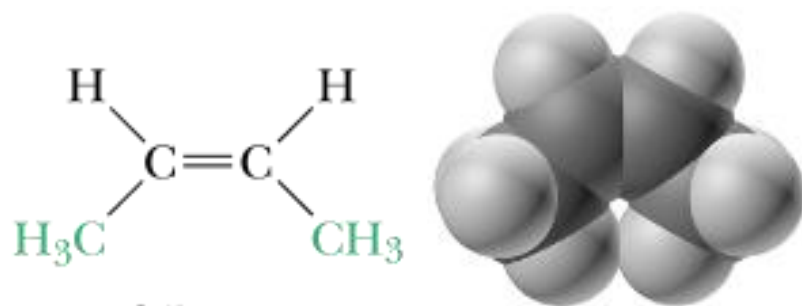
cis-2-butene: i due gruppi metilici sono dallo stesso lato del doppio legame;
trans-2-butene: i due gruppi metilici sono da lati opposti del doppio legame.

Non sono interconvertibili

Isomeria *cis-trans* negli alcheni

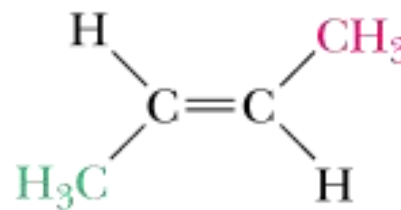
Quando il doppio legame lega due gruppi differenti si ha isomeria *cis-trans*.

Esempio: il 2-butene



cis-2-Butene

p.f. -139°C , p.e. 4°C



trans-2-Butene

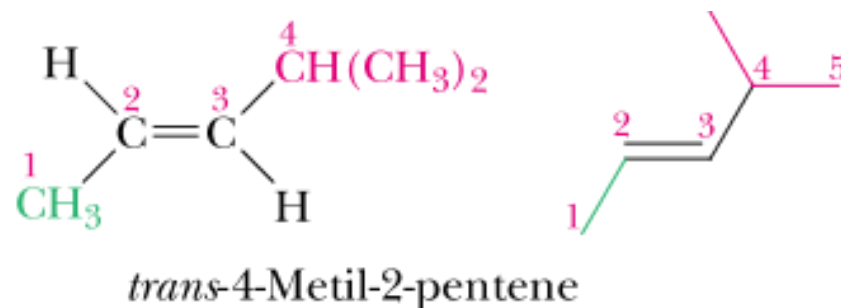
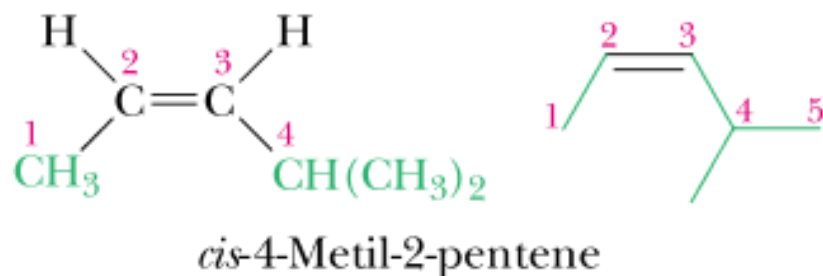
p.f. -106°C , p.e. 1°C

la tensione dovuta all'interazione di non legame (sterica) conferisce meno stabilità al *cis*-2-butene rispetto al *trans*-2-butene

Gli alcheni ***cis*** sono **meno stabili** dei loro isomeri *trans*

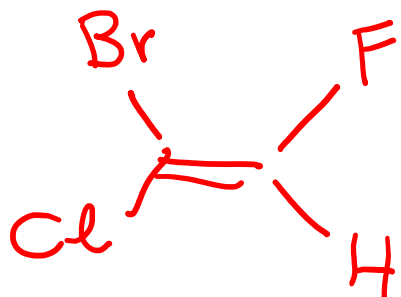
Tensione sterica: interazione di non legame tra sostituenti alchilici che si trovano dallo stesso lato del doppio legame nell'isomero *cis*

Esempio: gli isomeri *cis* e *trans* del 4-metil-2-pentene:

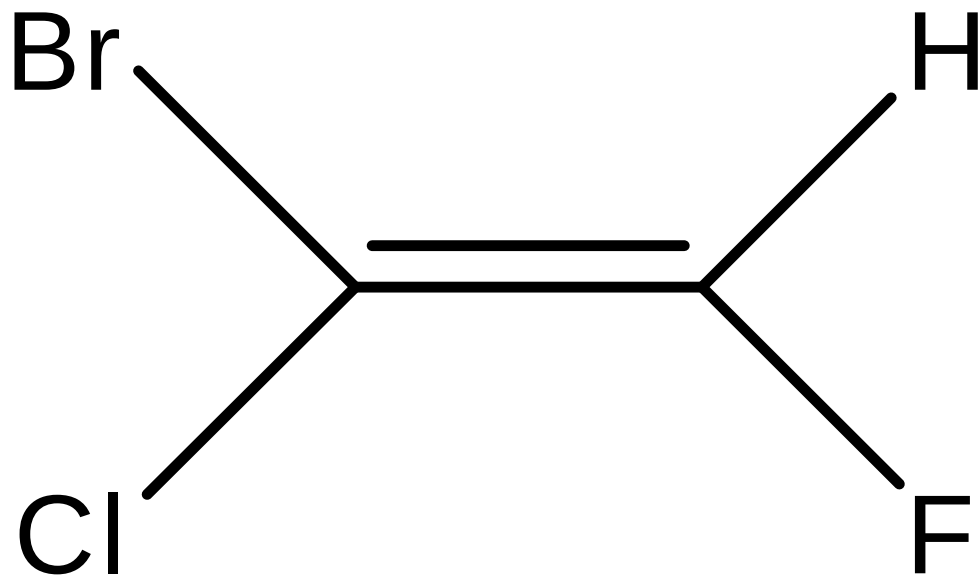


Isomero: *cis*, gli atomi di carbonio della catena principale sono dallo stesso lato del doppio legame

Isomero *trans*: *gli* atomi di carbonio della catena principale sono su lati opposti rispetto al doppio legame.



E questo?



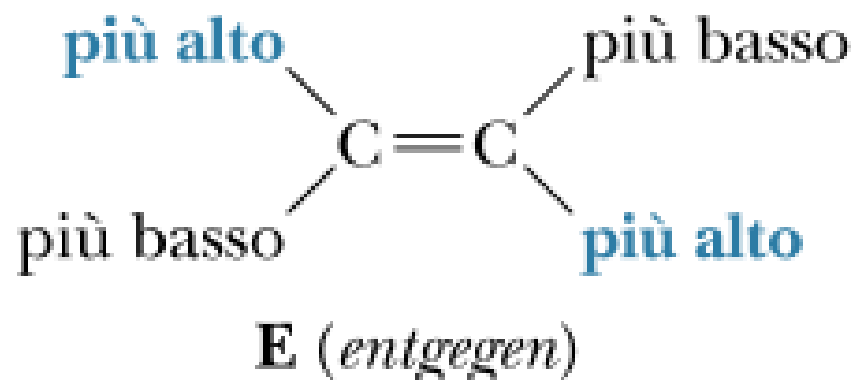
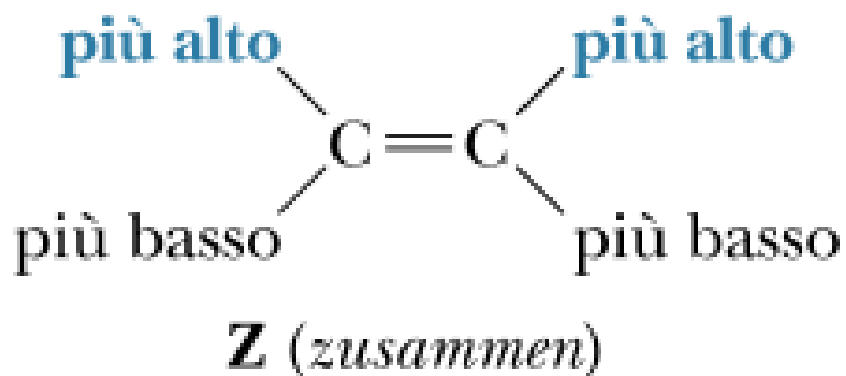
Regole di Nomenclatura

La configurazione negli alcheni: Il sistema E,Z

Per alcheni tri- e tetrasostituiti si usa il **sistema E,Z**.

Assegnare la priorità ai sostituenti su ciascun carbonio del doppio legame. Se i gruppi con priorità più alta sono dallo stesso lato del doppio legame, l'alchene è designato **Z** (dal tedesco *zusammen*, insieme).

Se sono su lati opposti del doppio legame: isomero **E** (dal tedesco *entgegen*, opposto).

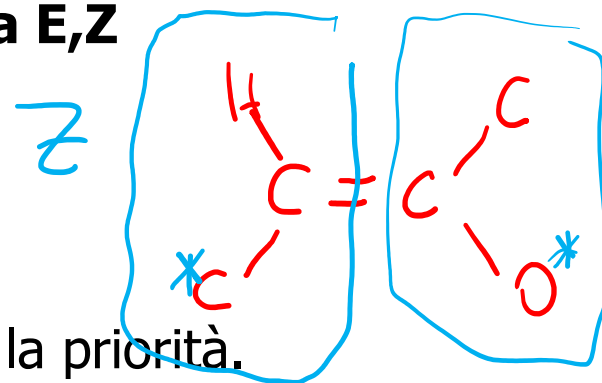


Come si stabiliscono le priorità?

La configurazione negli alcheni: Il sistema E,Z

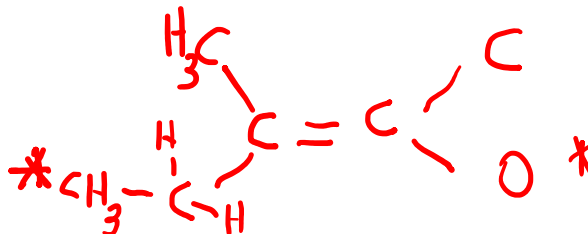
Regole di priorità

1. La priorità è basata sul **numero atomico**:
più alto è il numero atomico, più alta è la priorità.



Priorità crescente

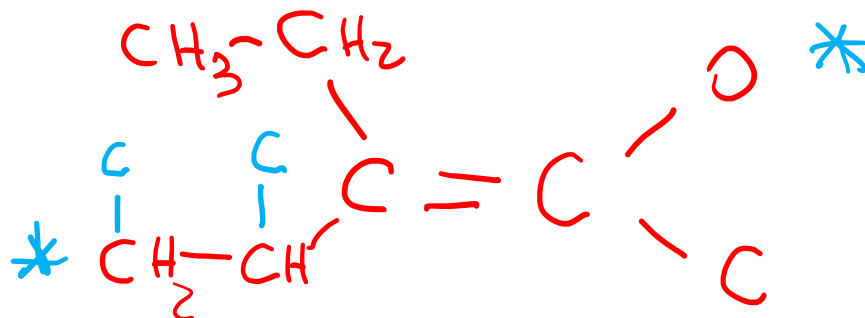
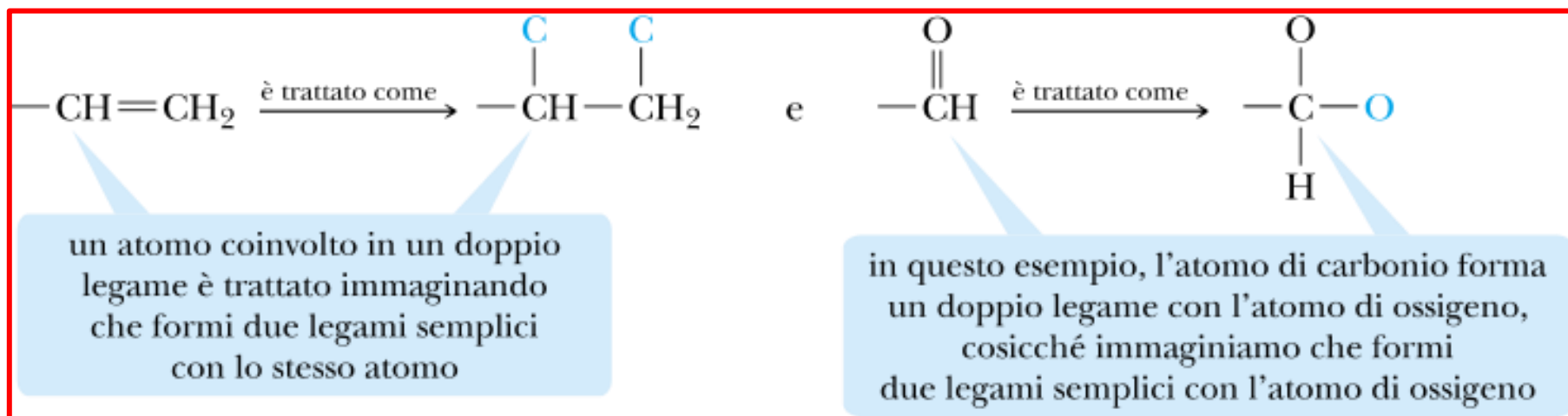
2. In situazioni di parità si osserva il successivo gruppo di atomi e si continua fin quando la priorità può essere assegnata.
La priorità viene assegnata a livello del primo punto di differenza.



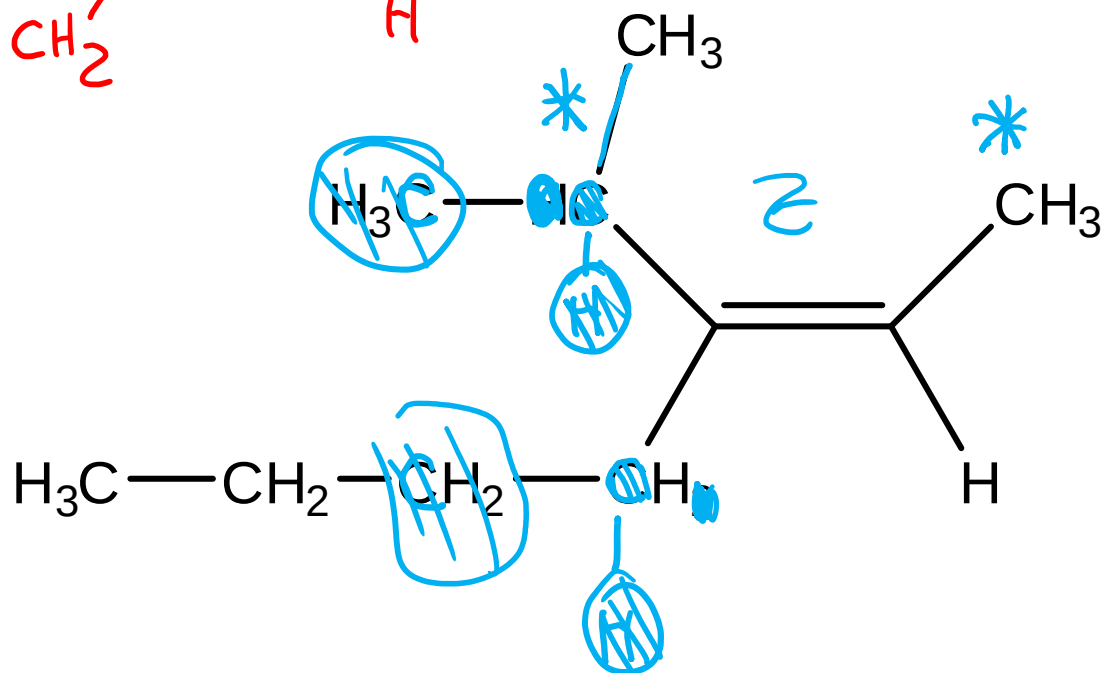
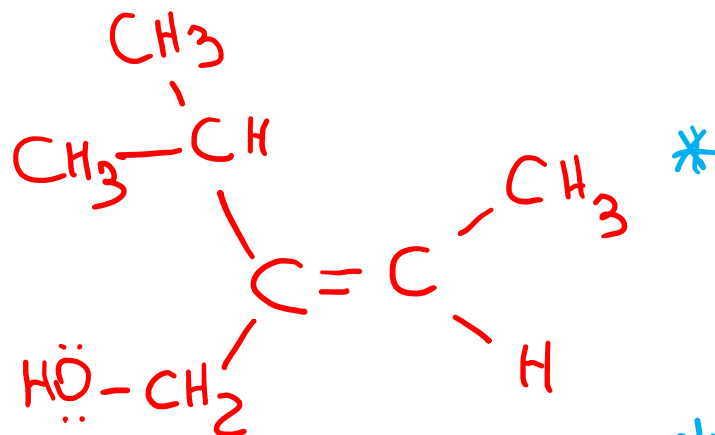
La configurazione negli alcheni: Il sistema E,Z

Regole di priorità

3. Sostituenti con carboni **ibridati sp^2 e/o sp** : il legame multiplo si scompone in modo da massimizzare il numero di gruppi legati a essi.

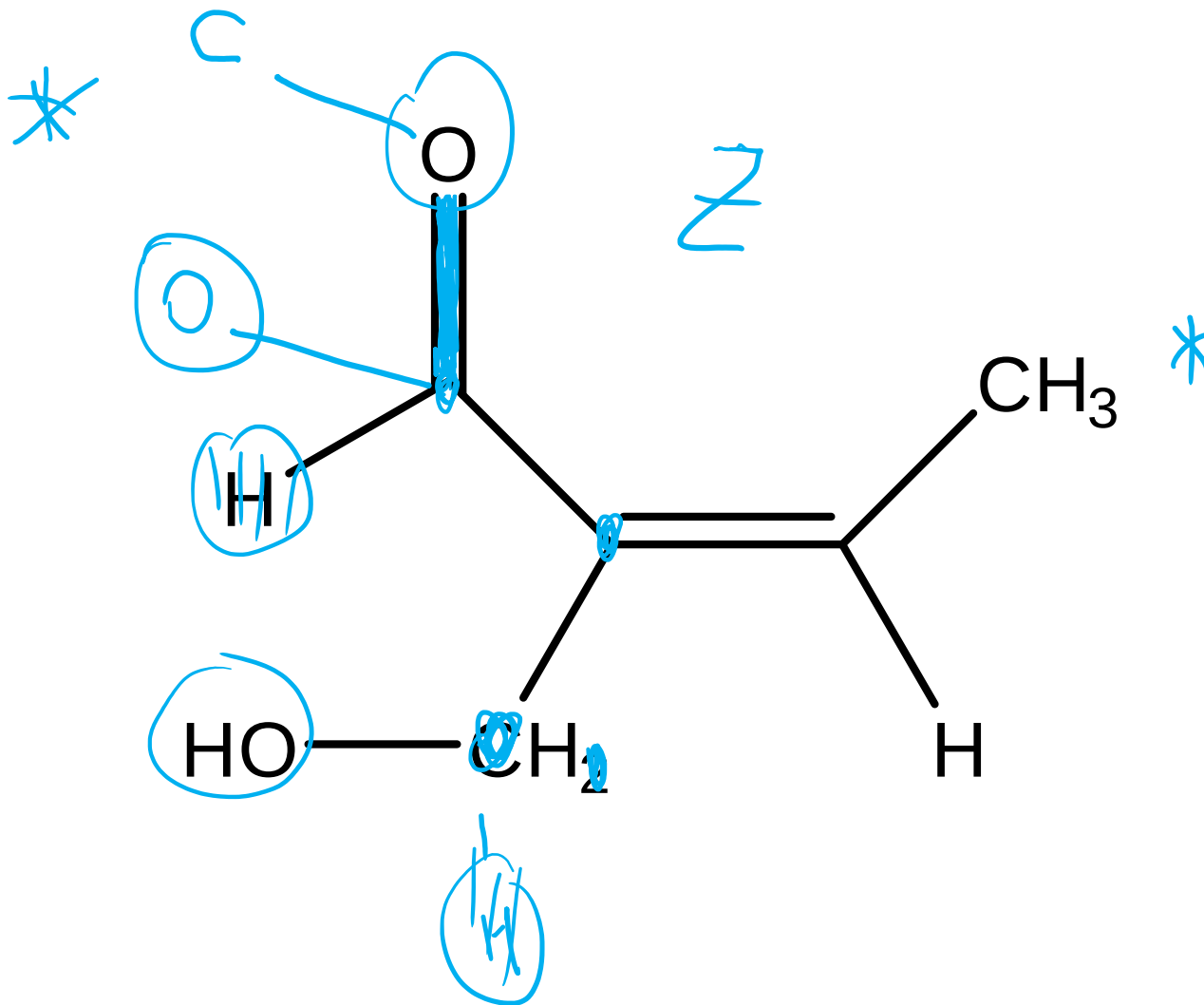


E o Z?



E = da lati opposti,
Z = dallo stesso lato

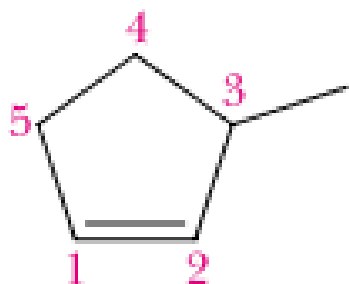
E o Z?



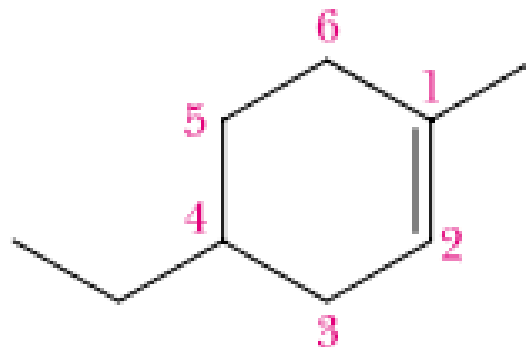
E = da lati opposti,
Z = dallo stesso lato

Nomenclatura dei cicloalcheni

Gli atomi di carbonio del doppio legame del ciclo sono numerati 1 e 2 nella direzione che consente di dare il numero più basso al sostituito incontrato per primo.



3-Metilciclopentene
(non 5-metilciclopentene)



4-Etil-1-metilcicloesene
(non 5-etil-2-metilcicloesene)

Isomeria *cis-trans* nei cicloalcheni

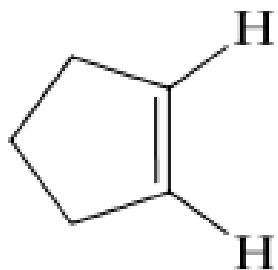
I cicloalcheni con meno di otto carboni **SONO TUTTI CIS**

Tensione angolare: non è possibile avere una configurazione *trans*

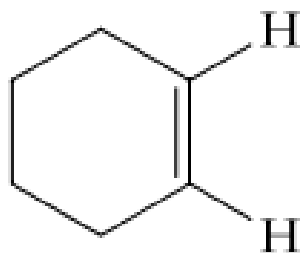
Il *trans*-cicloottene è il *trans*-cicloalchene di dimensioni più piccole esistente

Considerevole tensione intramolecolare.

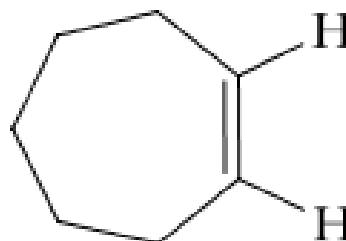
Il *cis*-cicloottene è più stabile del suo isomero *trans* di circa 38 kJ/mole (9.1 kcal/mol).



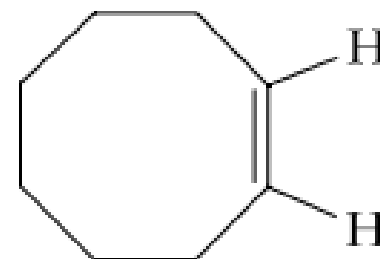
Ciclopentene



Cicloesene



Cicloeptene



Cicloottene

Proprietà fisiche di alcheni e alchini

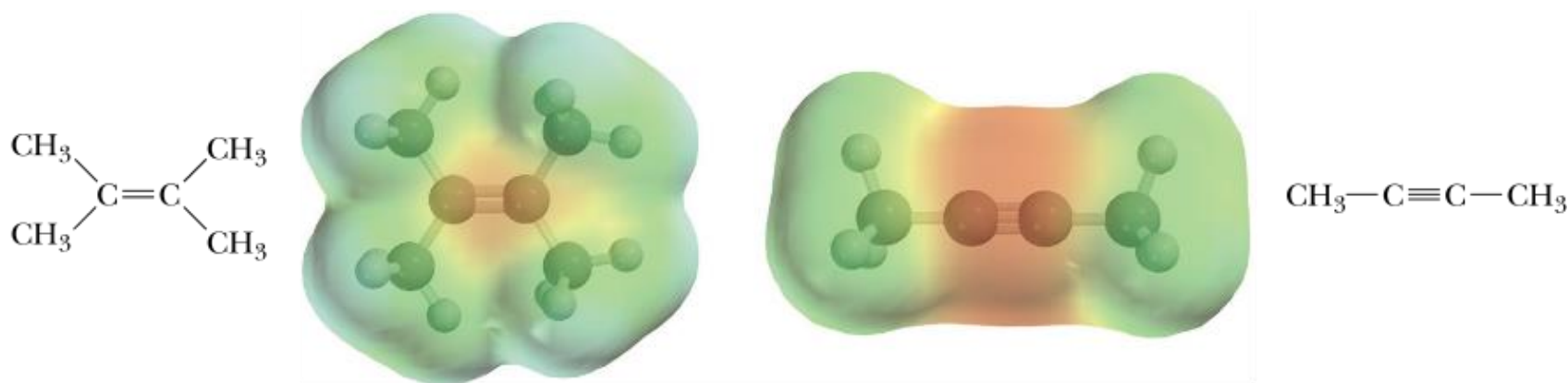
Gli alcheni e gli alchini: composti non polari

Interazioni mediate dalle **forze di dispersione** (come negli alcani).

Proprietà fisiche simili a quelle degli alcani di eguale dimensioni

Gli alcheni e gli alchini liquidi a temperatura ambiente hanno densità inferiori a 1.0 g/mL: sono meno densi dell'acqua.

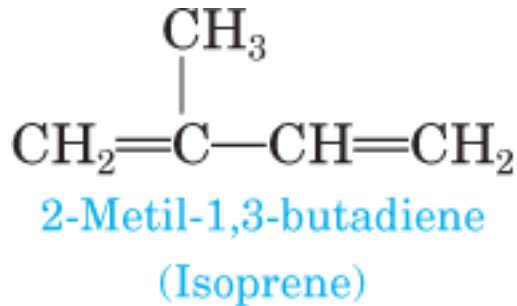
Composti **apolari**



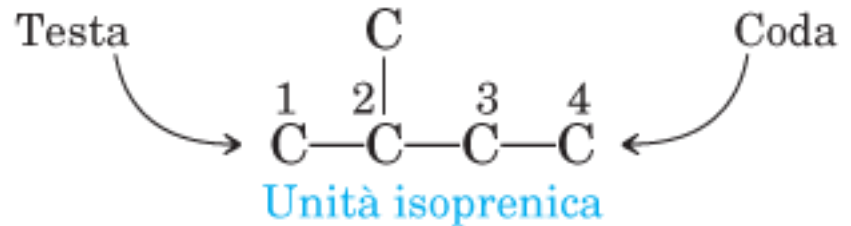
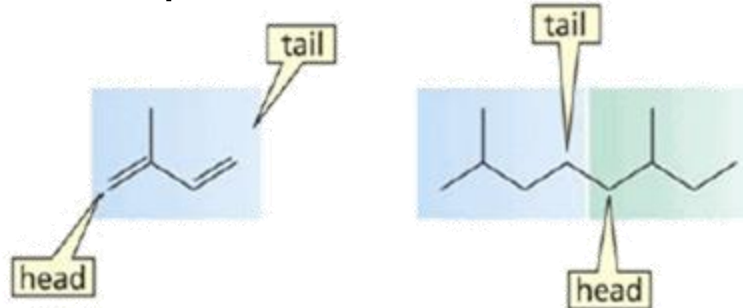
Tetrametiletilene e dimetilacetilene. Sia il triplo che il doppio legame carbonio-carbonio sono siti ad alta densità elettronica e, pertanto, sono siti di reattività chimica.

13.5

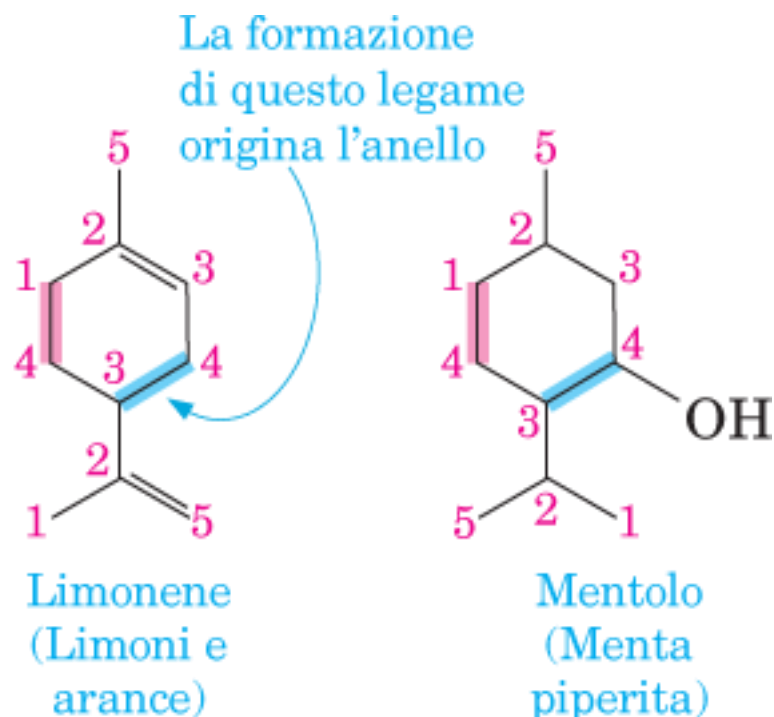
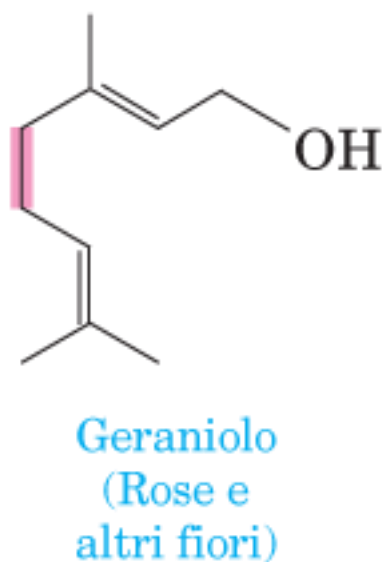
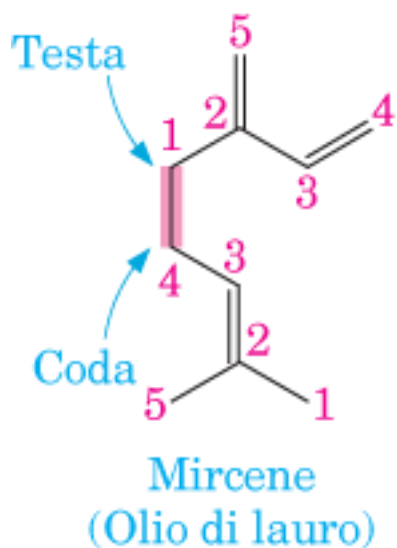
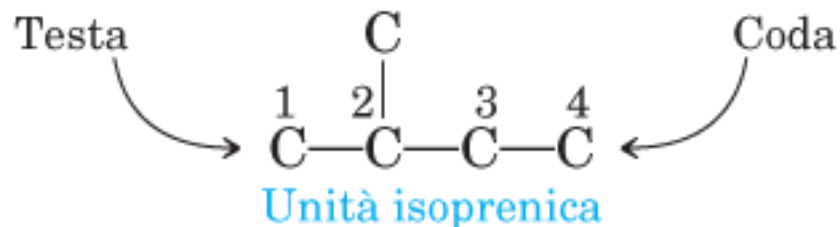
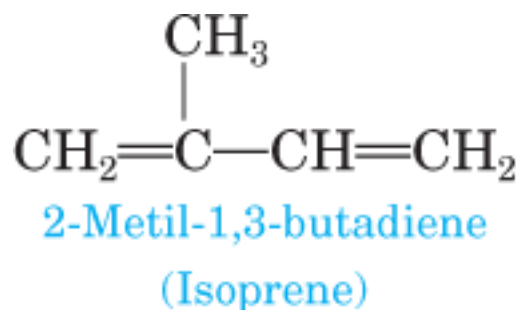
• Terpeni

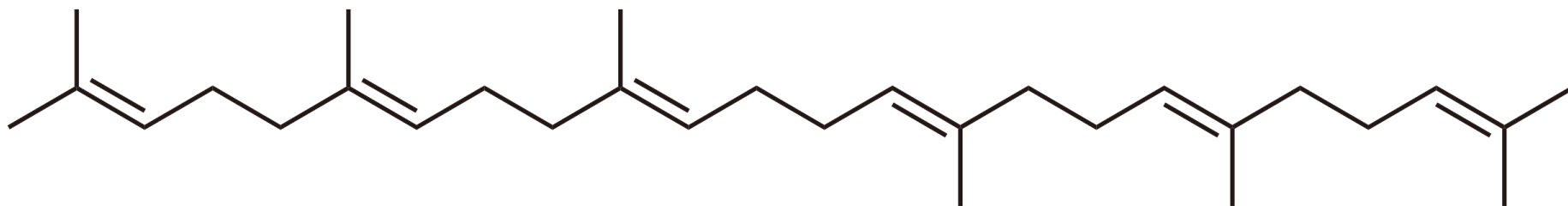
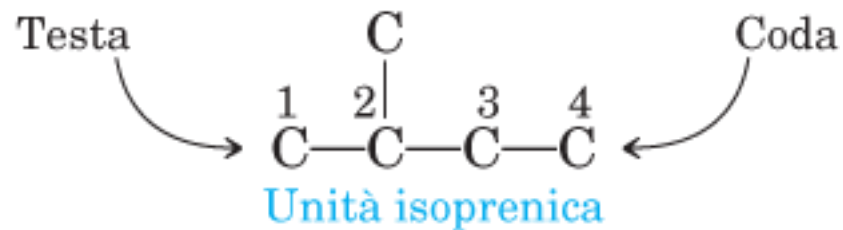
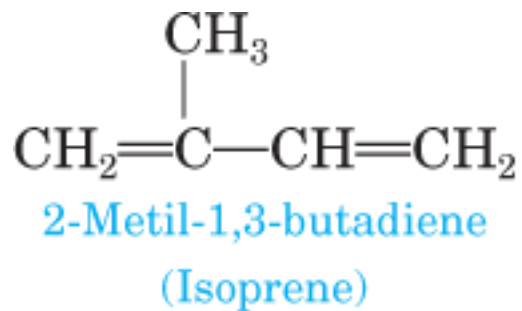


Monomero: è polimerizzato in maniera complessa



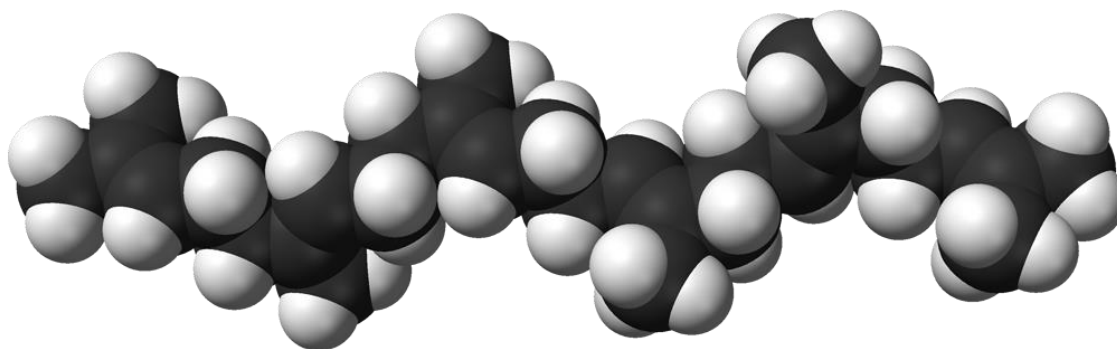
oli essenziali estratti da varie parti delle piante.

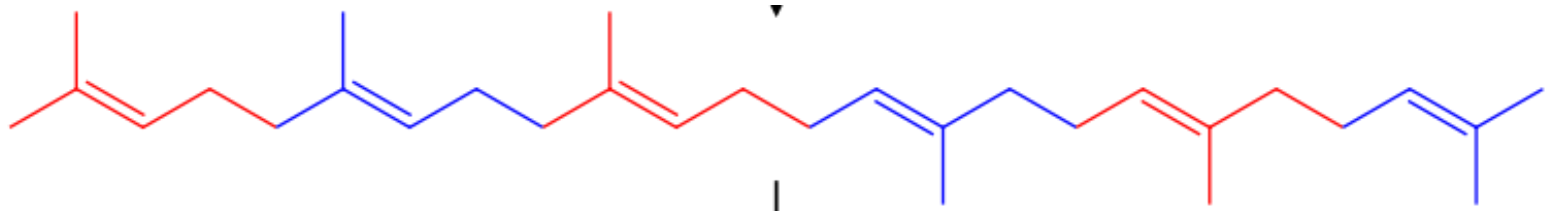




Squalene

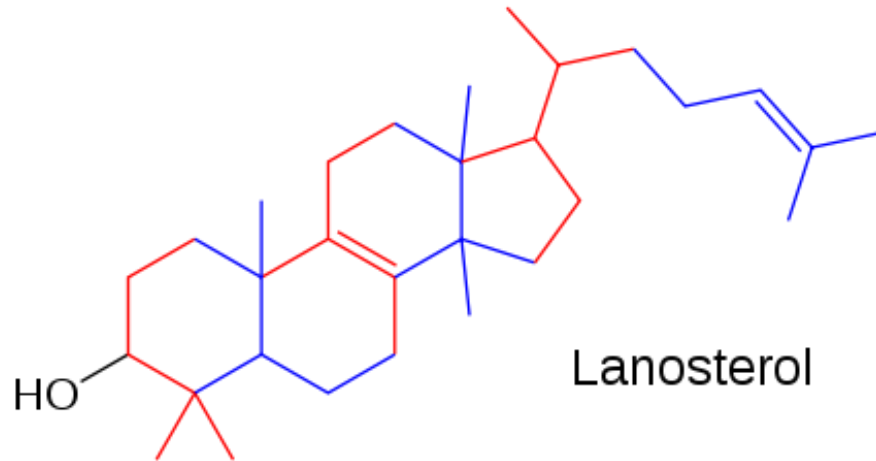
N.B.: la polimerizzazione non è sempre testa-coda





Squalene

Enzima (squalene monoossigenasi)



Lanosterol



precursore del colesterolo ed altri steroidi

le reazioni caratteristiche degli alcheni

La reazione più caratteristica degli alcheni è l'**addizione al doppio legame carbonio-carbonio**

il legame π si rompe e si formano legami sigma con due nuovi atomi o gruppi di atomi.

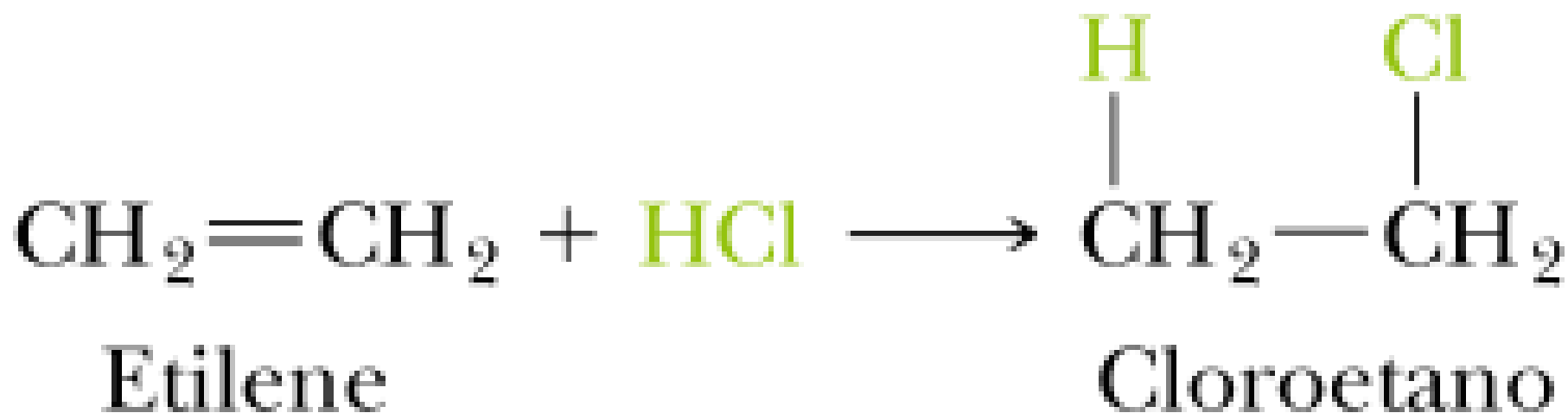
TABELLA 5.1 Reazioni caratteristiche degli alcheni

Reazione	Nomi descrittivi
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{HX} \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl (X)} \end{array}$ $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	Idrociorurazione (idroalogenazione)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{OH} \end{array}$	Idratazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{X}_2 \longrightarrow \begin{array}{cc} & \text{(X) Br} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ & \text{Br (X)} \end{array}$ $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$	Bromurazione (alogenazione)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{BH}_3 \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{BH}_2 \end{array}$	Idroborazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	Idrogenazione (riduzione)

Addizione di acidi alogenidrici

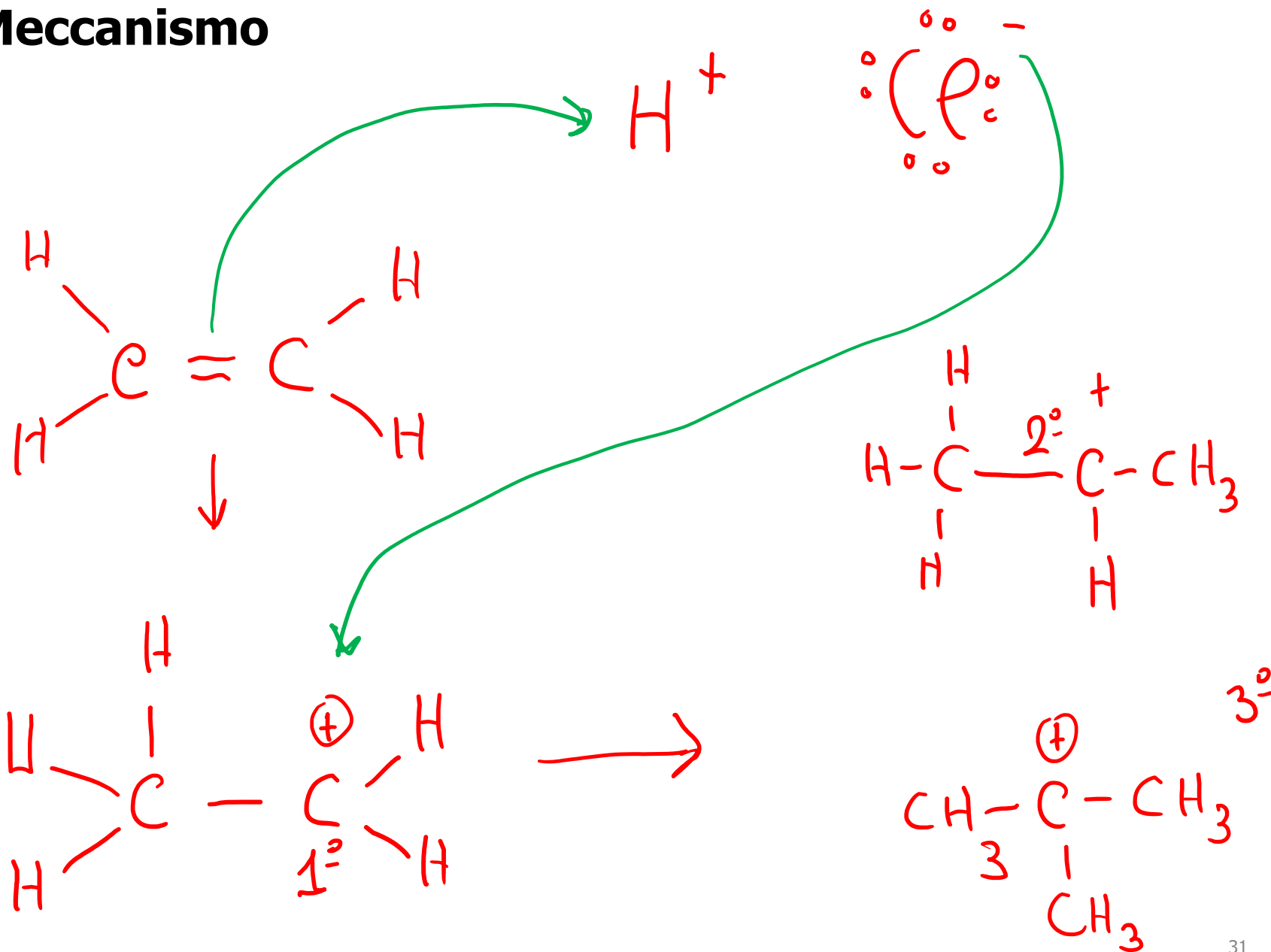
HCl, HBr e HI si addizionano agli alcheni per dare gli alogenoalcani o alogenuri alchilici.

L'addizione di HCl all'etilene dà il **cloroetano** o cloruro di etile:



Addizione di acidi alogenidrici

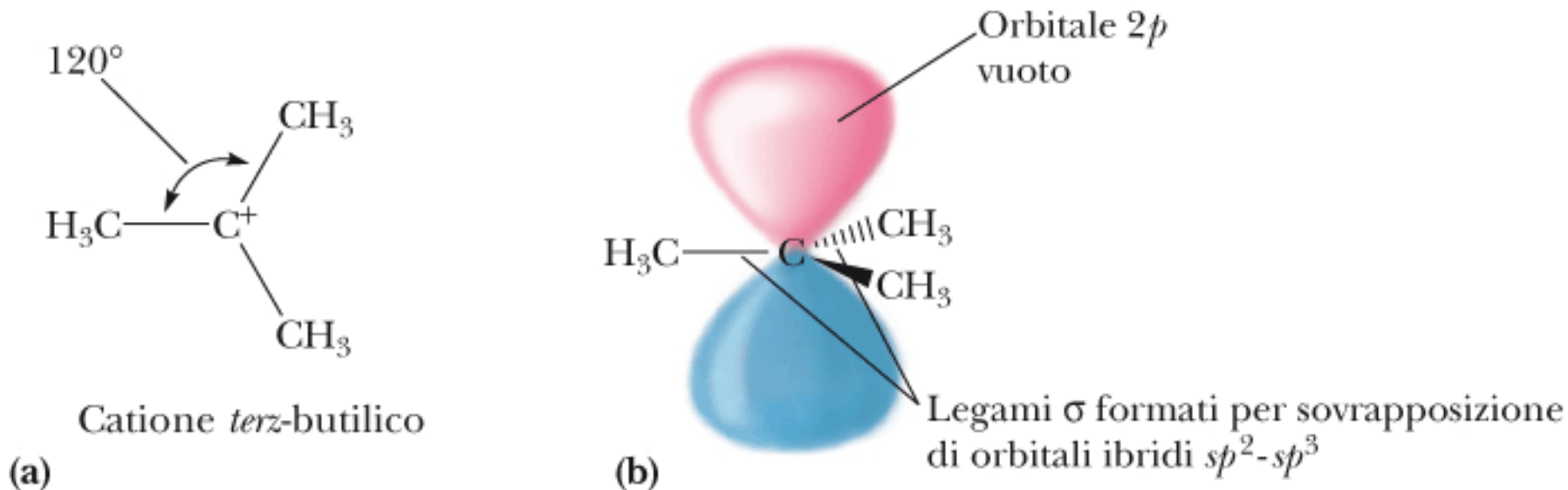
Meccanismo



Geometria del carbocatione (modello VSEPR)

i tre legami intorno al carbonio positivo sono coplanari e formano angoli di circa 120° .

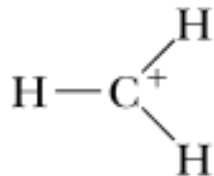
Carbonio: ibridato sp^2



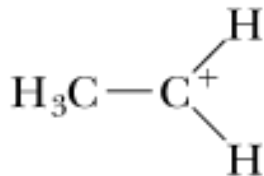
Il carbocatione (carbonio + catione)

Carbonio con sei elettroni nel guscio di valenza e una carica +1.

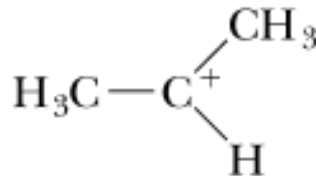
primario (1°), secondario (2°) o terziario (3°),



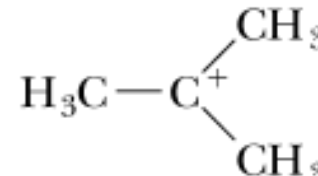
Catione metilico
(metilico)



Catione etilico
(1°)



Catione isopropilico
(2°)

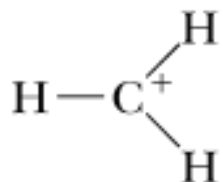


Catione *terz*-butilico
(3°)

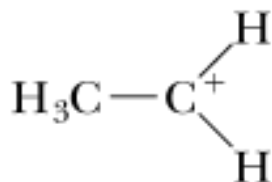
acidi di Lewis ed elettrofili.

NIENTE OTTETTO: specie non stabile

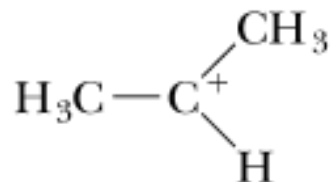
Stabilità dei carbocationi



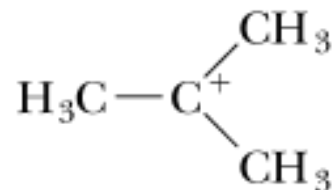
Catione metilico
(metilico)



Catione etilico
(1°)



Catione isopropilico
(2°)



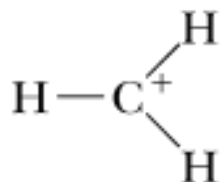
Catione *terz*-butilico
(3°)

Ordine di stabilità crescente dei carbocationi

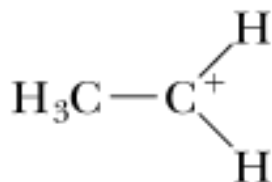


Effetto induttivo: I gruppi alchilici (sp^3) legati a un carbonio positivo (sp^2) rilasciano elettroni verso il carbonio cationico e, quindi, delocalizzano la sua carica.

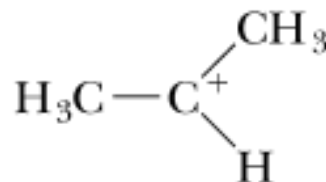
Stabilità dei carbocationi



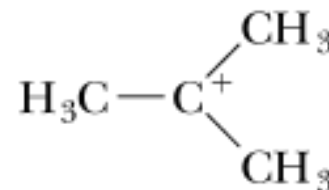
Catione metilico
(metilico)



Catione etilico
(1°)



Catione isopropilico
(2°)



Catione *terz*-butilico
(3°)

Ordine di stabilità crescente dei carbocationi

In poche parole:

Maggiore è il numero di gruppi alchilici, tanto maggiore è la stabilità del carbocatione

TABELLA 5.1 Reazioni caratteristiche degli alcheni

Reazione	Nomi descrittivi
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{HX} \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl (X)} \end{array}$ $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	Idrociorurazione (idroalogenazione)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{OH} \end{array}$	Idratazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{X}_2 \longrightarrow \begin{array}{cc} \text{(X) Br} & \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ & \text{Br (X)} \end{array}$ $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$	Bromurazione (alogenazione)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{BH}_3 \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{BH}_2 \end{array}$	Idroborazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{cc} & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	Idrogenazione (riduzione)

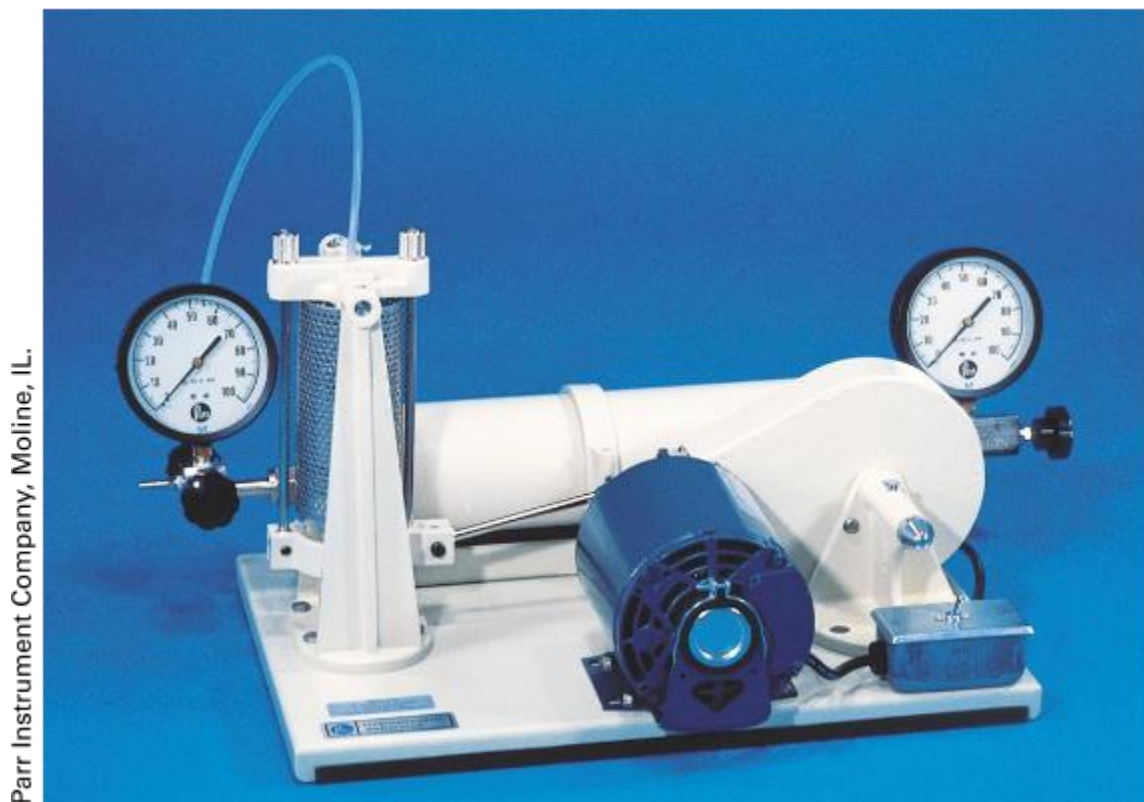
Riduzione di un alchene ad alcano

Approccio sperimentale:

L'alchene è sciolto in etanolo o in solvente inerte

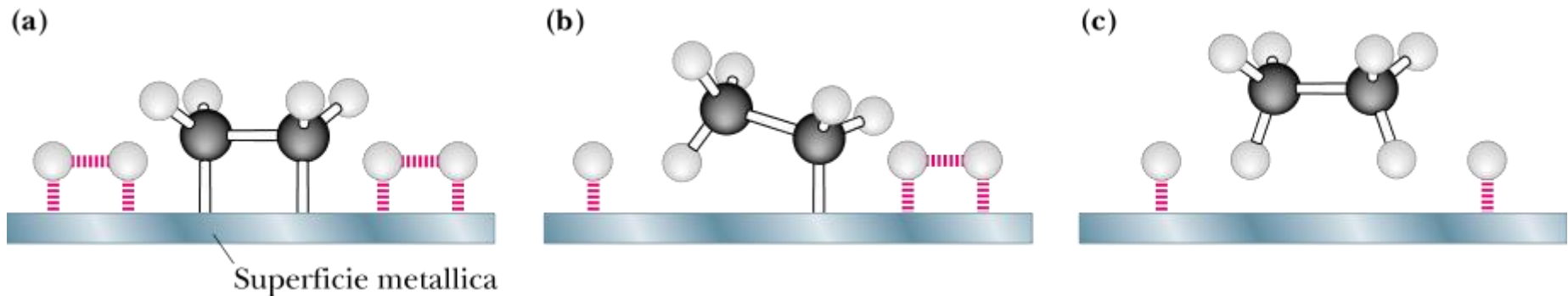
L'idrogeno gassoso è introdotto a pressioni da 1 a 100 atm.

Apparecchio specifico: idrogenatore



Parr Instrument Company, Moline, IL.

Riduzione di un alchene ad alcano



L'alchene è sciolto in etanolo o in solvente inerte

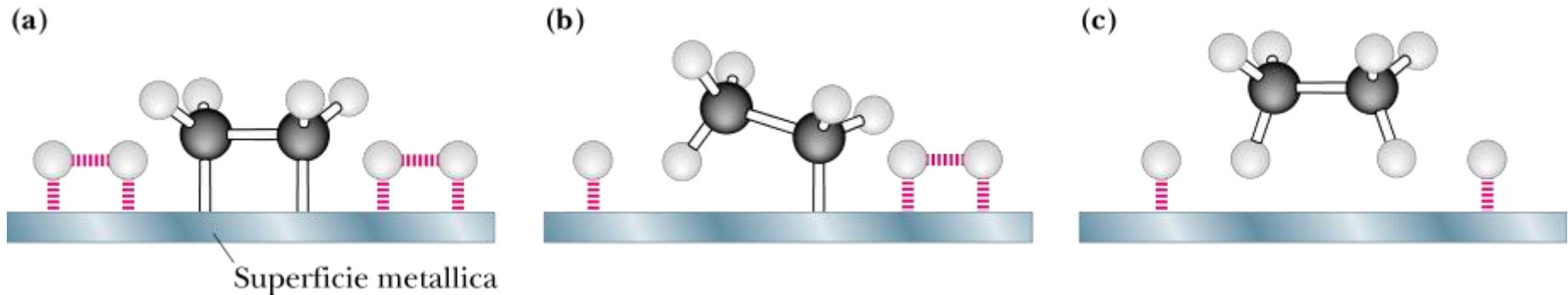
L'idrogeno gassoso è introdotto a pressioni da 1 a 100 atm.

Il **catalizzatore metallico** è disponibile in due forme:

- un solido polverizzato su un supporto di materiale inerte come carbone o allumina
- complessato con particolari molecole organiche e quindi solubile nel solvente

Riduzione di un alchene ad alcano

Meccanismo di reazione



- a) L'idrogeno e l'alchene sono adsorbiti sulla superficie metallica e
- b) un atomo di idrogeno per volta è trasferito all'alchene
- c) I due idrogeni si attaccano **dallo stesso lato** (*addizione sin*)
- d) Si forma un secondo legame C—H e l'alcano viene desorbito.
- e) Reazione MOLTO **esotermica**