

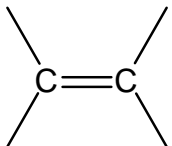
Alcheni

Francesca Anna Scaramuzzo, PhD

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria - Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria

francesca.scaramuzzo@uniroma1.it

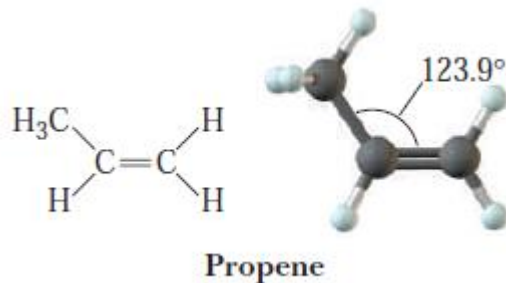
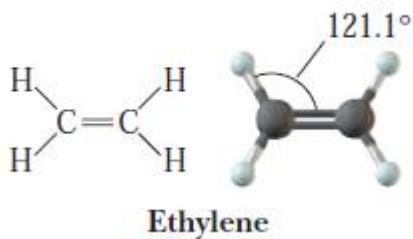
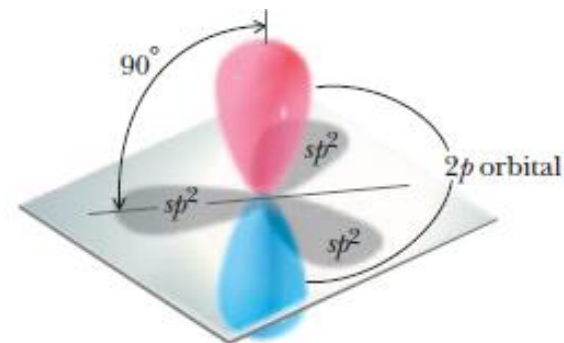
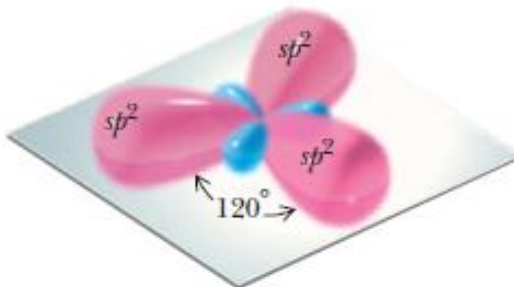
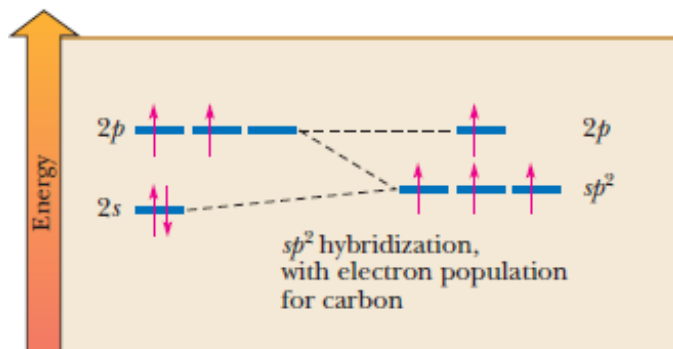
Definizione



Alchene: idrocarburo contenente uno o più doppi legami carbonio-carbonio

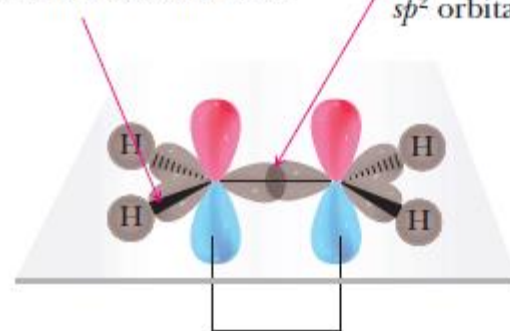
Formula generale in caso di una sola insaturazione: C_nH_{2n}

Struttura



Four C—H σ bonds form from overlap of C sp^2 and H $1s$ orbitals. See one here.

A C—C σ bond forms from overlap of two sp^2 orbitals



A π bond forms between these two $2p$ orbitals.

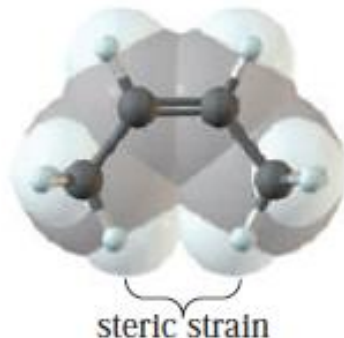
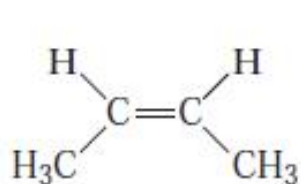
Energia necessaria per rompere legame π in etilene = 264 kJ/mol

Isomeria *cis-trans* negli alcheni

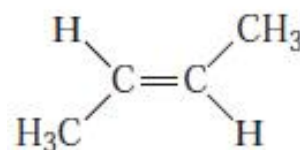
Isomeri *cis-trans*: isomeri che hanno la stessa formula molecolare e la stessa connettività degli atomi, ma diversa disposizione degli atomi nello spazio dovuta alla presenza di un anello o di un doppio legame C-C

***cis*:** dalla stessa parte

***trans*:** da parti opposte



cis-2-Butene
mp -139°C, bp 4°C



trans-2-Butene
mp -106°C, bp 1°C

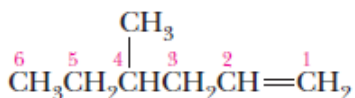
- Gli isomeri *cis-trans* sono diastereoisomeri
- Gli isomeri *cis* sono meno stabili dei corrispondenti *trans* a causa della tensione sterica

Nomenclatura IUPAC

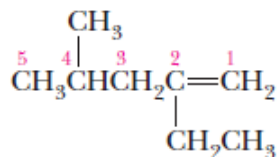
Prefisso → Numero di atomi di C
Suffisso → Tipologia di composto → **-ene**

- **Nome base:** catena più lunga di atomi di C
- **Direzione della catena:** C insaturi con numeri più bassi possibile
- **Indicazione delle insaturazioni:** numero del primo carbonio insaturo
- **Sostituenti:** come negli alcani

Esempi



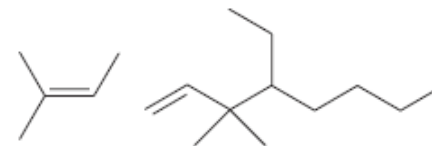
4-Methyl-1-hexene



2-Ethyl-4-methyl-1-pentene

Esercizio

Attribuire il corretto nome IUPAC ai seguenti composti



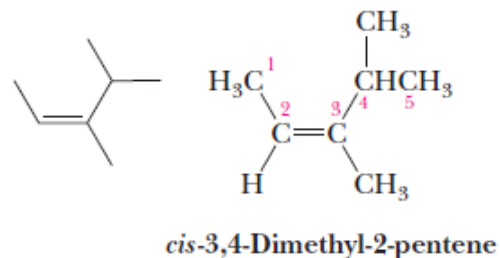
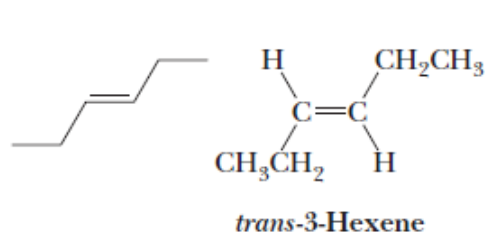
Nomenclatura comune

	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$
IUPAC name:	Ethene	Propene	2-Methylpropene
Common name:	Ethylene	Propylene	Isobutylene

Alkenyl Group	IUPAC Name	Common Name
$\text{CH}_2=$	Methylidene	Methylene
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Ethenyl	Vinyl
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	2-Propenyl	Allyl

Metodi per indicare la configurazione degli alcheni

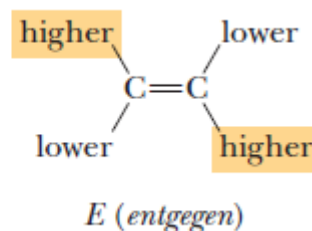
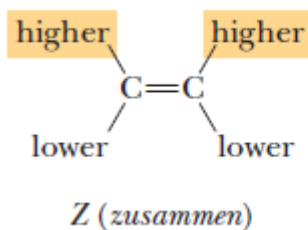
Sistema *cis-trans*:



- Può essere poco chiaro per alcheni tri- e tetra-sostituiti

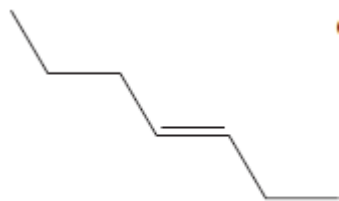
Sistema *E, Z*:

- Le regole di priorità sono le stesse del sistema R, S



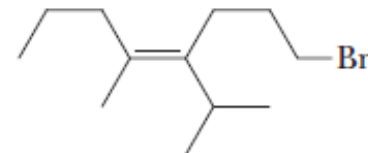
Esercizio

Attribuire il corretto nome al seguente composto utilizzando il sistema *cis-trans*:



Esercizio

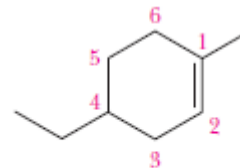
Attribuire il corretto nome al seguente composto utilizzando il sistema *E, Z*:



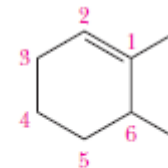
Nomenclatura dei cicloalcheni

- **Nome base:** ciclo + idrocarburo lineare corrispondente
- **Numerazione dei C insaturi:** 1,2
- **Direzione della catena:** sostituenti con numeri più bassi possibile

Esempi

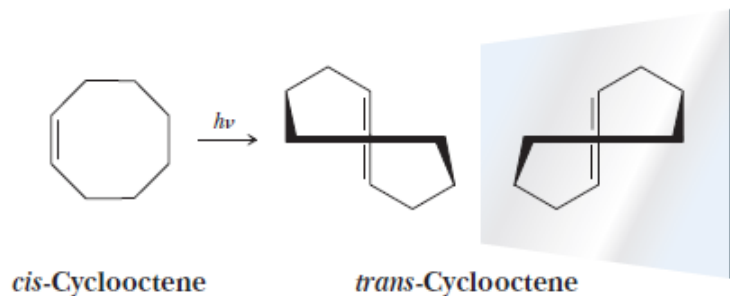


4-Ethyl-1-methylcyclohexene



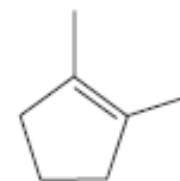
1,6-Dimethylcyclohexene

Isomeria *cis-trans* nei cicloalcheni:



Esercizio

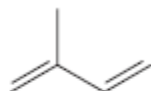
Attribuire il corretto nome al seguente composto:



Nomenclatura dei polieni



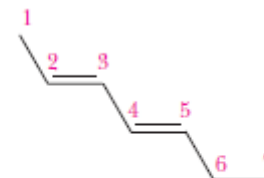
1,4-Pentadiene



2-Methyl-1,3-butadiene
(Isoprene)



1,3-Cyclopentadiene



(2*E*,4*E*)-2,4-Heptadiene
trans,trans-2,4-Heptadiene

Dati n doppi legami con possibile isomeria *cis-trans*, sono possibili 2^n stereoisomeri

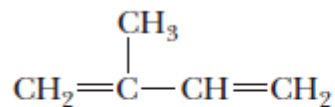
Proprietà fisiche degli alcheni

Name	Structural Formula	mp (°C)	bp (°C)
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-104
Propene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-185	-47
1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-185	-6
1-Pentene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-138	30
<i>cis</i> -2-Pentene	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	-151	37
<i>trans</i> -2-Pentene	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	-156	36
2-Methyl-2-butene	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_3 \end{array} $	-134	39

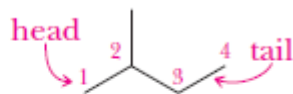
- Proprietà fisiche simili a quelle degli alcani
- Sono insolubili in acqua ma miscibili tra loro
- Sono meno densi dell'acqua
- Gli isomeri hanno diverse proprietà chimico-fisiche

Gli alcheni in natura

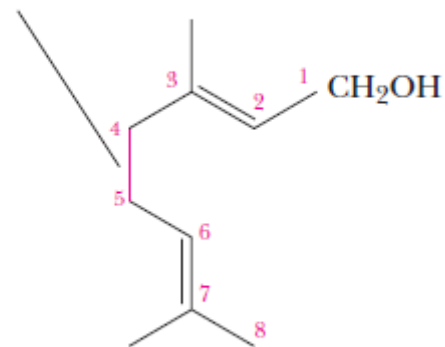
Terpeni: composti naturali il cui scheletro carbonioso contiene due o più unità isopreniche



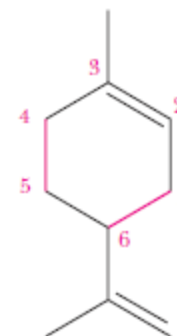
2-Methyl-1,3-butadiene
(Isoprene)



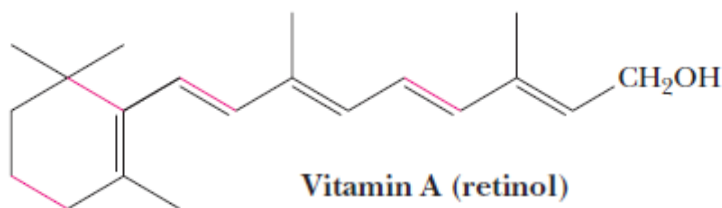
Bond joining the head
of one isoprene unit to
the tail of the second.



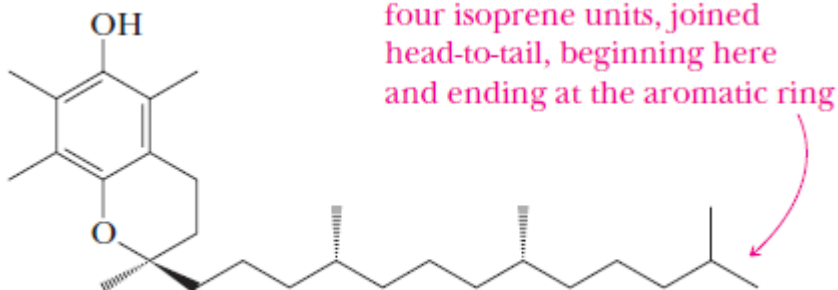
Geraniol
(rose and other flowers)



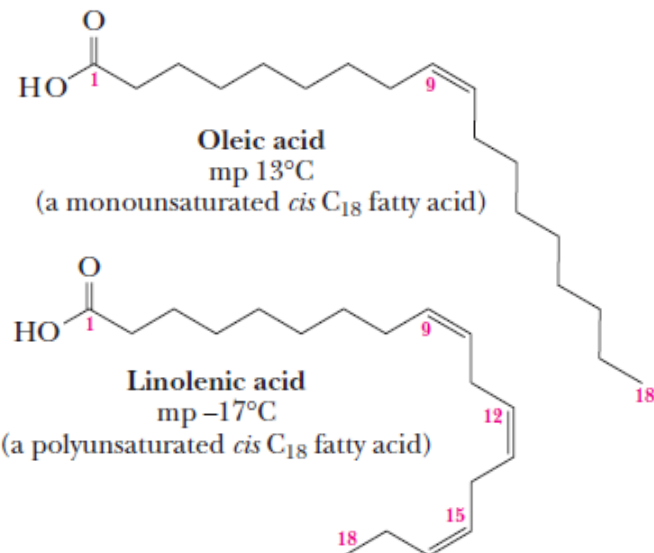
Limonene
(oil of lemon and orange)



Vitamin A (retinol)



Vitamin E (α -Tocopherol)



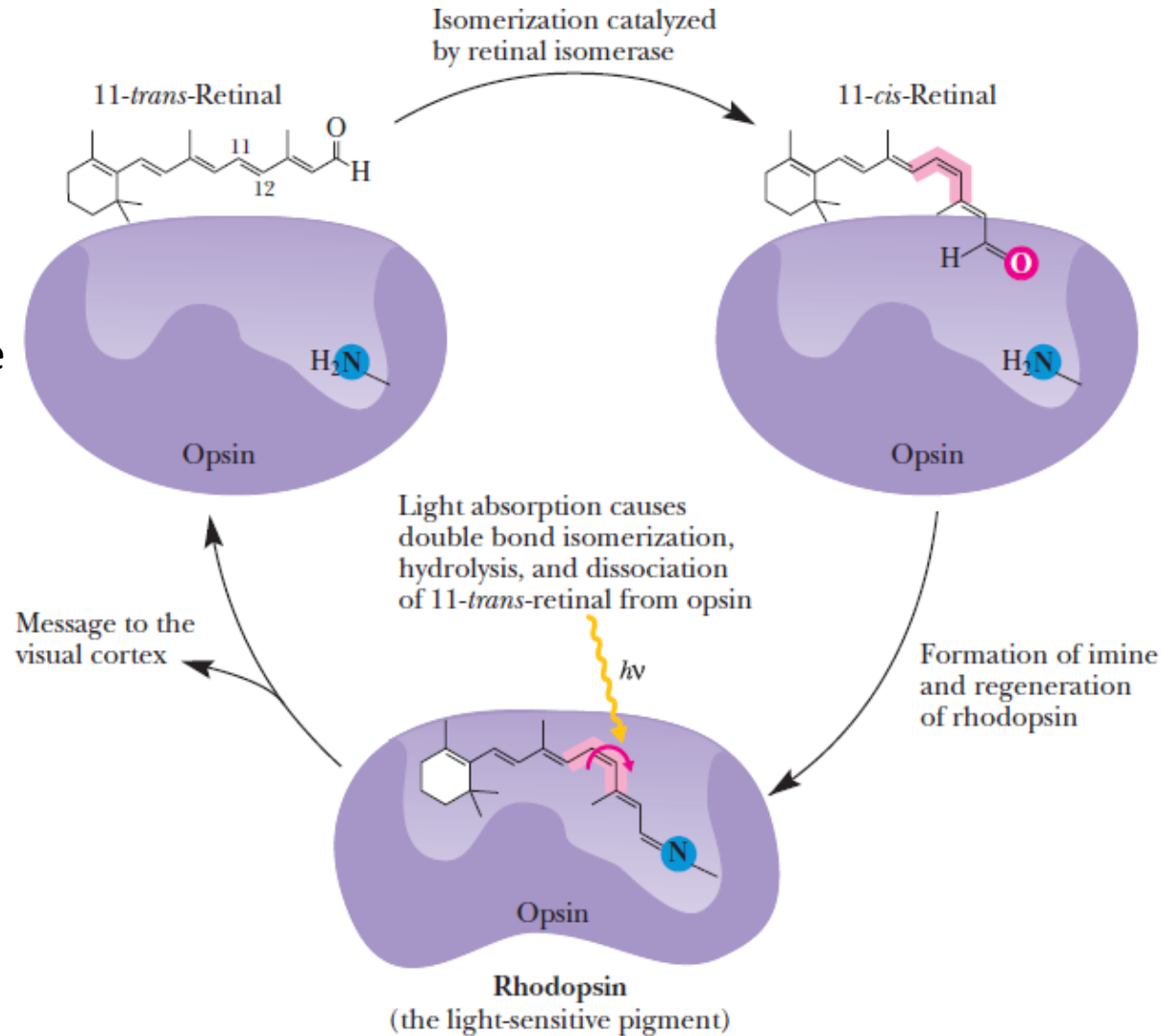
Oleic acid
mp 13°C
(a monounsaturated *cis* C₁₈ fatty acid)

Linolenic acid
mp -17°C
(a polyunsaturated *cis* C₁₈ fatty acid)

Il meccanismo della visione

- L'enzima retinale isomerasi catalizza l'isomerizzazione dell'11-*trans*-retinale a 11-*cis*-retinale
- 11-*cis*-retinale si lega all'enzima opsina tramite la formazione di una immina

- La rodopsina ha un intenso assorbimento nella zona del blu-verde
- In presenza di luce, si ha l'isomerizzazione e un cambiamento conformazionale nell'enzima, che trasmette un segnale visivo alle cellule neuronali del nervo ottico
- Il cambiamento conformazionale causa l'idrolisi, con rilascio di 11-*trans*-retinale e opsina libera

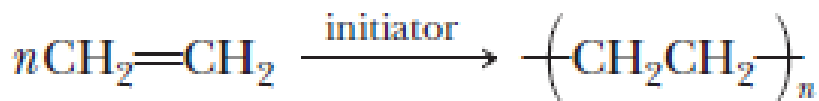


Le reazioni degli alcheni

Reazione di addizione

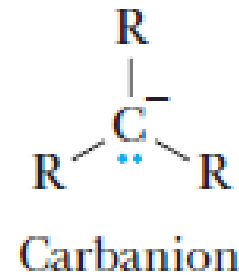
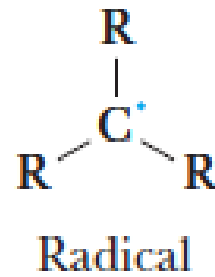
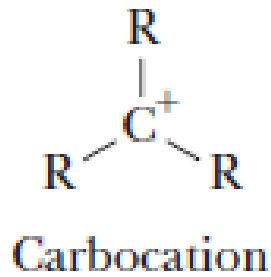
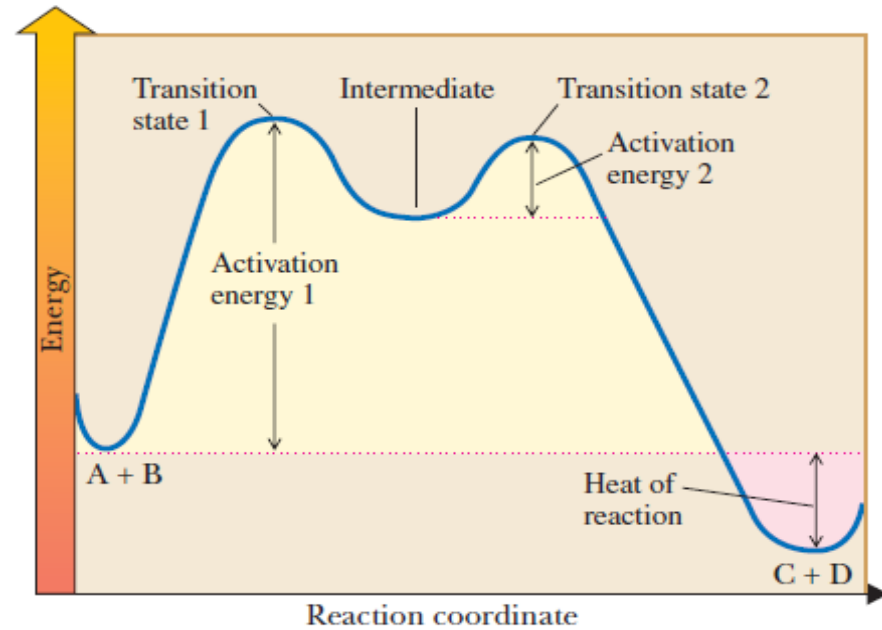
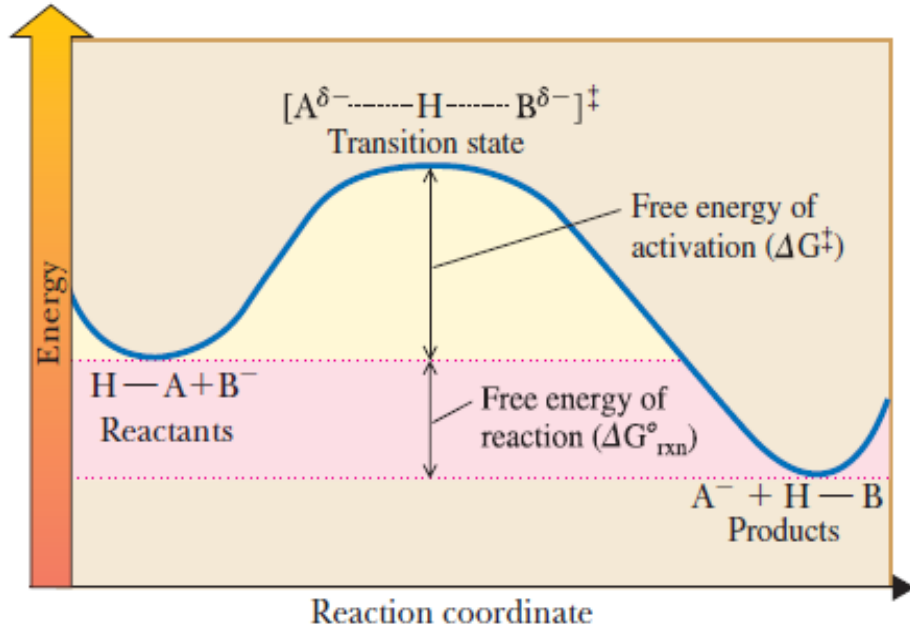
Reazione in cui due atomi o ioni reagiscono con un doppio legame, causando la rottura di un legame π e la formazione di due nuovi legami σ

Reazione di addizione



Reaction	Descriptive Name(s)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{HCl} \quad (\text{HX}) \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{Cl (X)} \end{array}$	Hydrochlorination (hydrohalogenation)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2\text{O} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{OH} \end{array}$	Hydration
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{Br}_2 \quad (\text{X}_2) \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \text{(X) Br} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{Br (X)} \end{array}$	Bromination (halogenation)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{Br}_2 \quad (\text{X}_2) \quad \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \quad \begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{Br (X)} \end{array}$	Bromo(halo)hydrin formation
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{Hg}(\text{OAc})_2 \quad \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \quad \begin{array}{c} \text{HgOAc} \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \quad \quad \end{array}$	Oxymercuration
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{BH}_3 \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{BH}_2 \end{array}$	Hydroboration
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{OsO}_4 \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	Diol formation (oxidation)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2 \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Hydrogenation (reduction)

Reazioni a più stadi

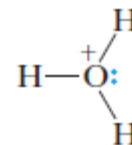


Addizione elettrofila

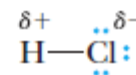
Reazione tipica degli alcheni in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Elettrofilo: Accettore di elettroni (acido di Lewis)

- Ha bassa densità elettronica

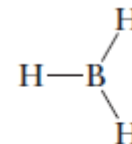


A positive charge with an acidic hydrogen

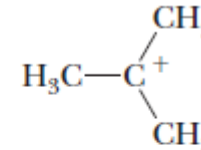


A partial positive charge with an acidic hydrogen

- Ha un atomo con ottetto incompleto

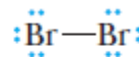


A boron atom lacking an octet

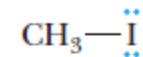


A positive charge on a carbon atom that is lacking an octet

- Ha un atomo legato in maniera relativamente debole il cui distacco origina uno ione o una molecola particolarmente stabili



A weak bond between bromine atoms

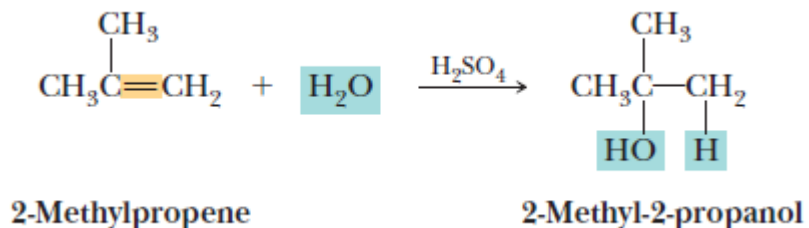
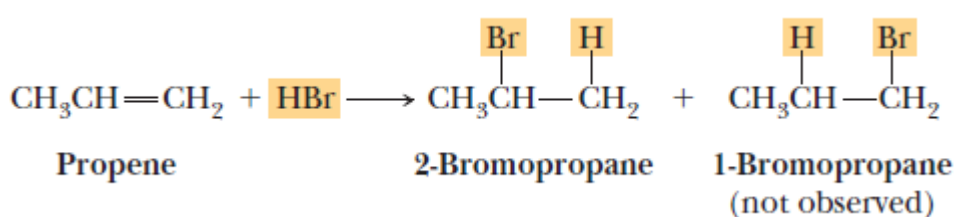
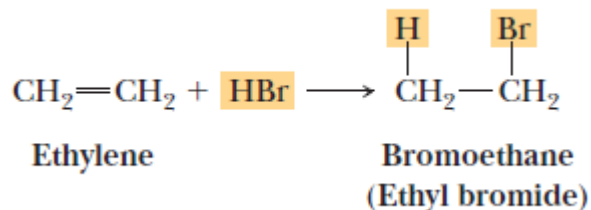


A weak bond between a carbon and iodine atom

Addizione elettrofila

Reazione tipica degli alcheni in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Addizione di acidi alogenidrici o acqua

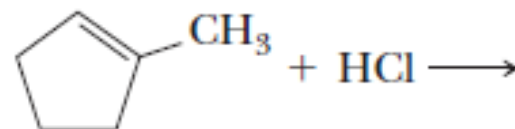


Reazione regioselettiva: reazione in cui la formazione (rottura) di uno o più legami avviene preferenzialmente in un modo, e dunque si ottiene uno solo dei possibili prodotti

Regola di Markovnikov: in una reazione di addizione di acido alogenidrico, acqua o alcol ad un alchene, l'idrogeno si lega al C meno sostituito.

Esercizio

Prevedere il prodotto della seguente reazione di addizione, giustificando la risposta. Assegnare il corretto nome IUPAC a reagenti e prodotti.

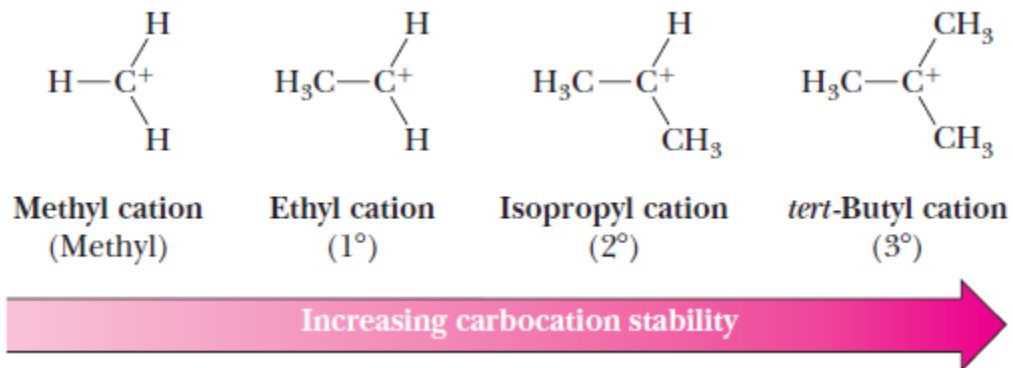
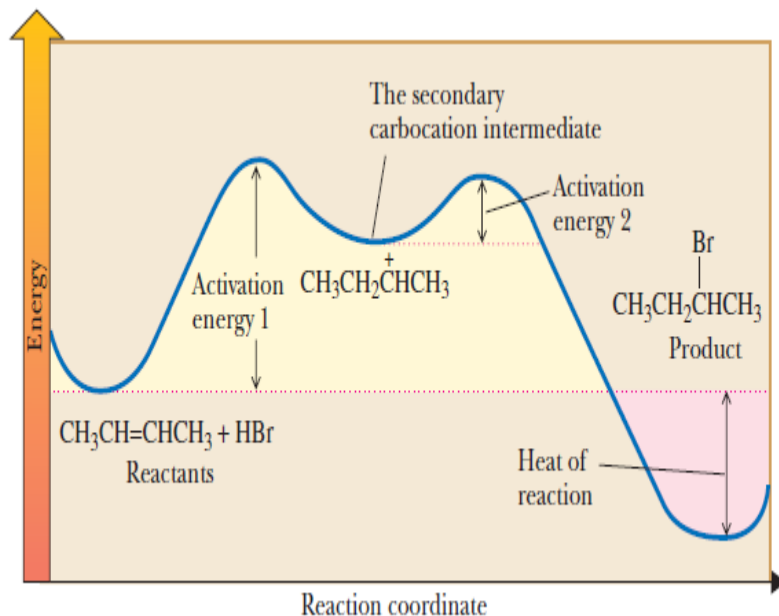
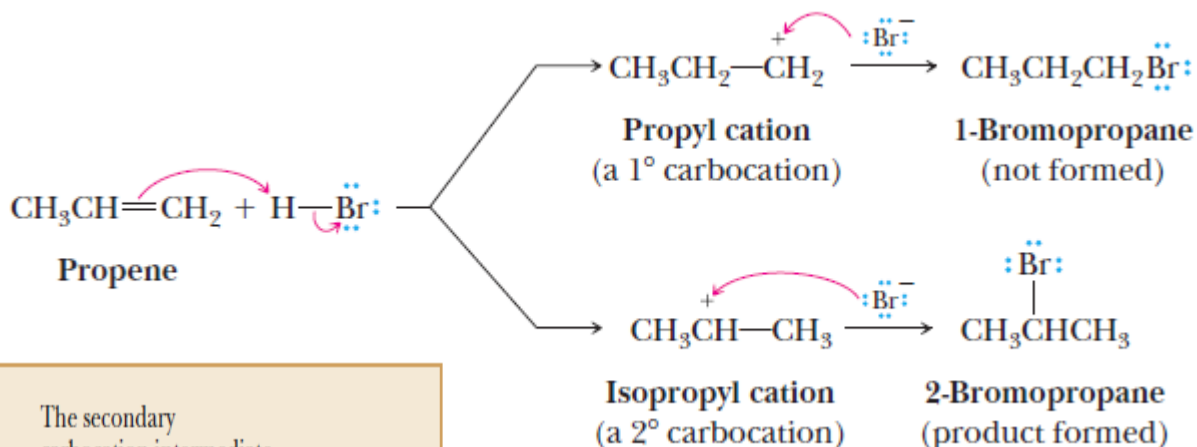


Addizione elettrofila

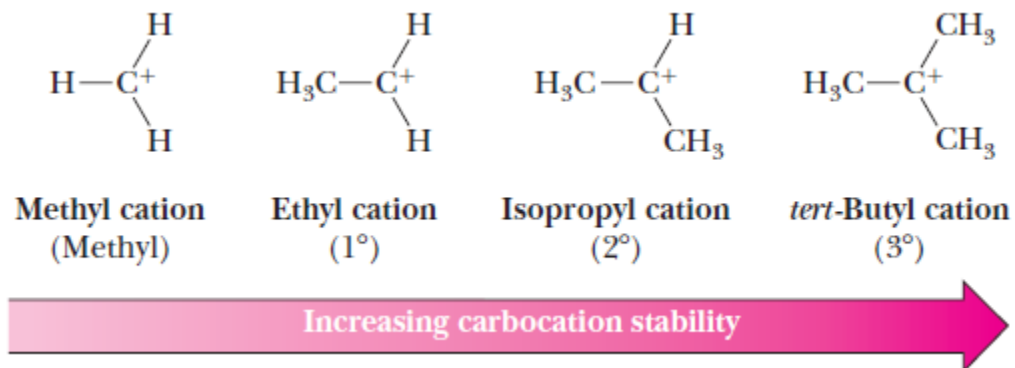
Reazione tipica degli alcheni in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Regola di Markovnikov: in una reazione di addizione di acido alogenidrico, acqua o alcol ad un alchene, l'idrogeno si lega al C meno sostituito.

Spiegazione della regioselettività e della regola di Markovnikov

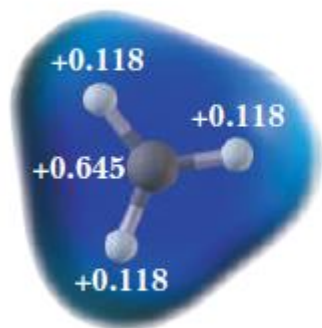


La stabilità dei carbocazioni

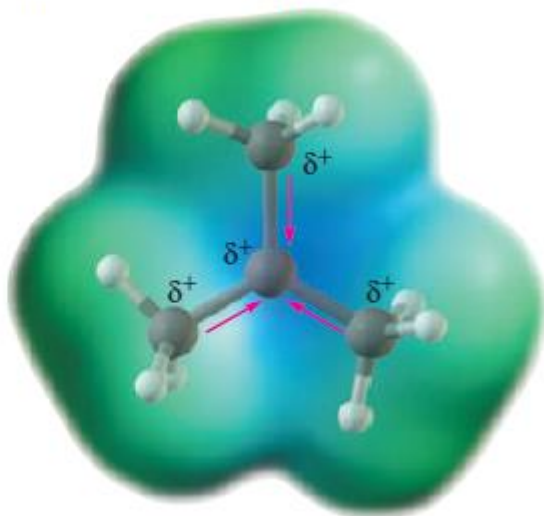


Effetto induttivo: polarizzazione elettronica causata da atomi vicini

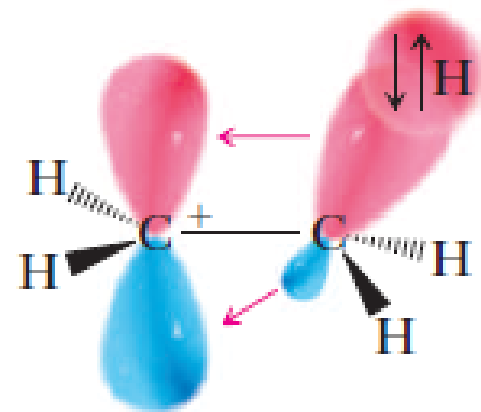
(a) H_3C^+



(b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$



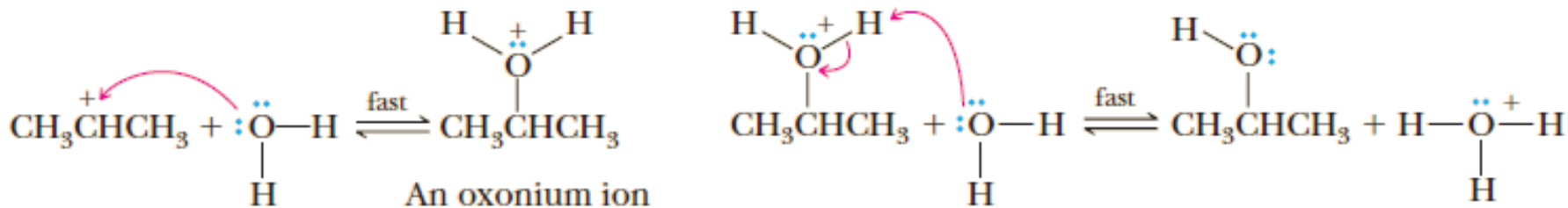
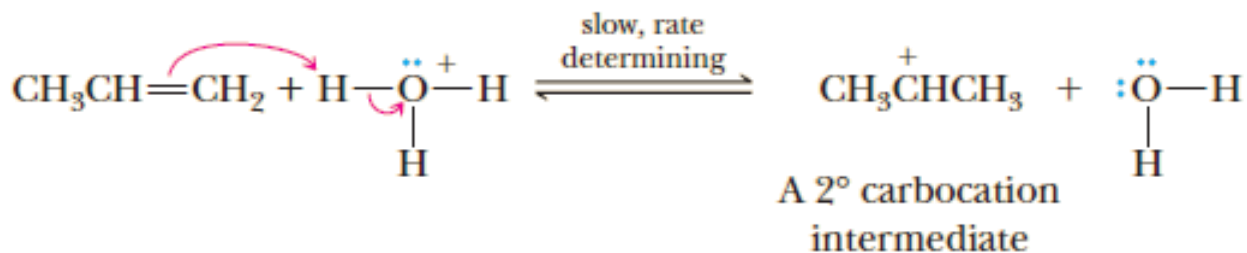
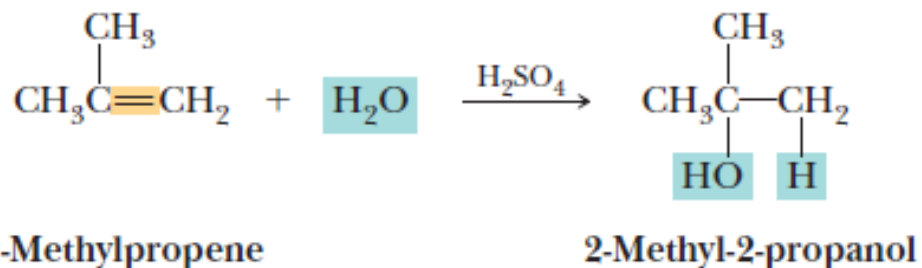
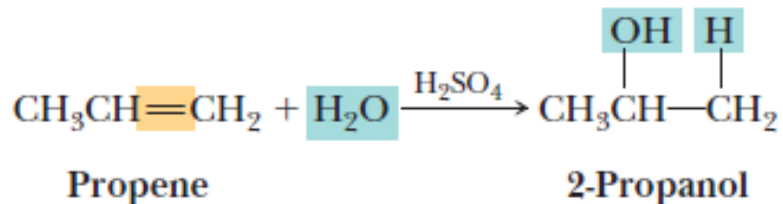
Effetto iperconiugativo: interazione degli elettroni di un orbitale σ con l'orbitale 2p vuoto di un carbocatione adiacente



Addizione elettrofila

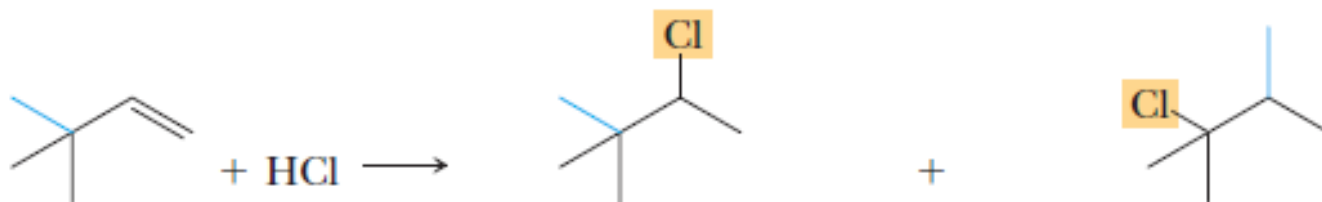
Reazione tipica degli alcheni in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Addizione acido catalizzata di acqua



Riarrangiamento

Cambio nella connessione tra atomi in un prodotto rispetto alla connessione tra gli stessi atomi nel reagente di partenza



3,3-Dimethyl-1-butene

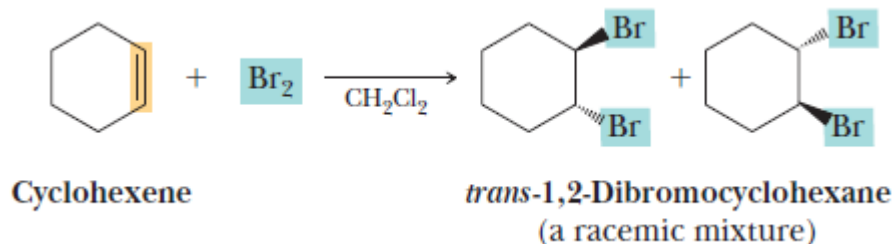
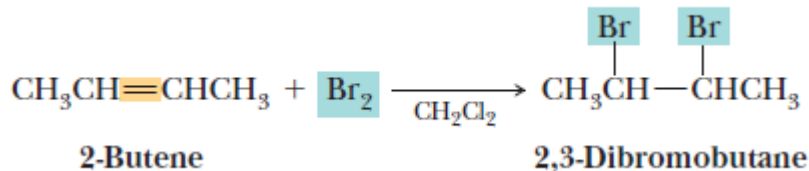
2-Chloro-3,3-dimethylbutane
(the expected product; 17%)
(a racemic mixture)

2-Chloro-2,3-dimethylbutane
(the major product; 83%)

Addizione elettrofila

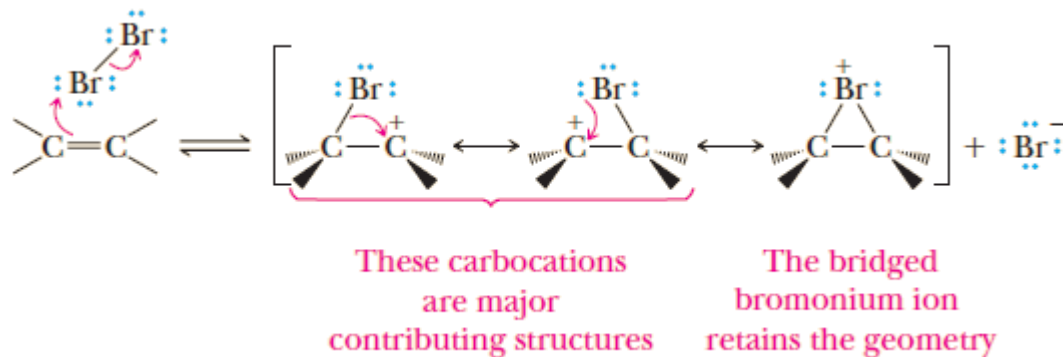
Reazione tipica degli alcheni in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Addizione di alogeni



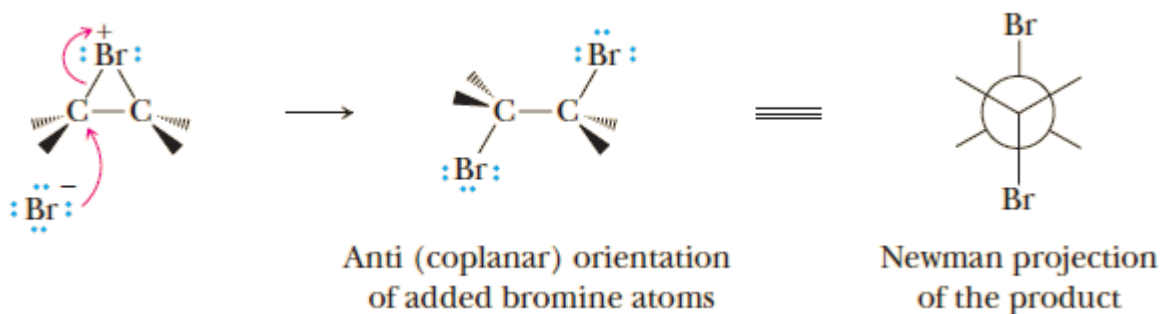
Reazione stereoselettiva:

reazione in cui si forma preferenzialmente uno stereoisomero (diastereoselettiva o enantioselettiva)



Reazione antistereoselettiva:

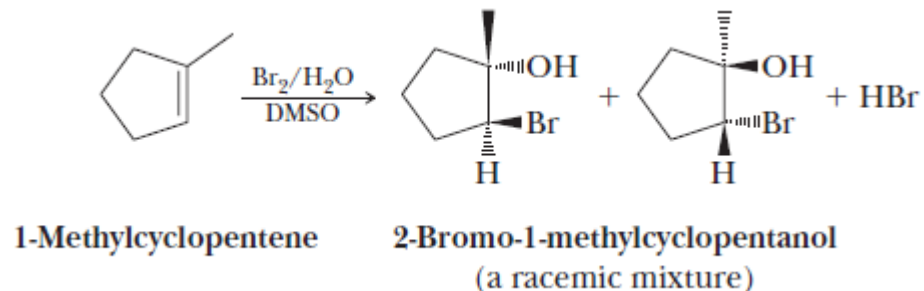
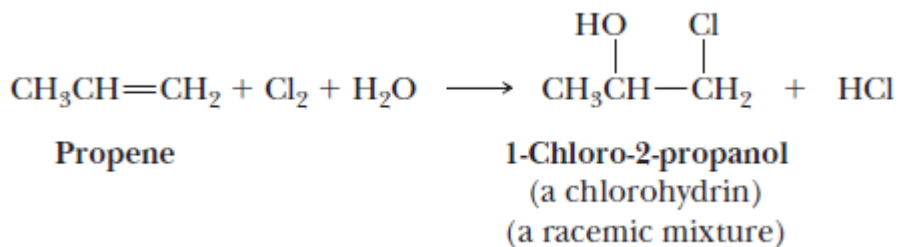
addizione di atomi o gruppi di atomi da parti opposte rispetto a un doppio legame



Addizione elettrofila

Reazione tipica degli alcheni in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Addizione di HOCl o HOBr



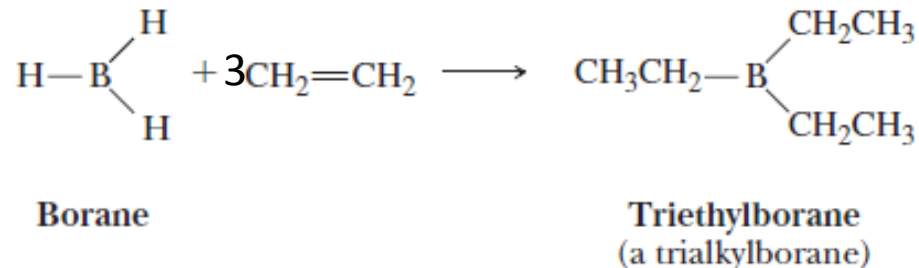
Reazione regioselettiva: reazione in cui la formazione (rottura) di uno o più legami avviene preferenzialmente in un modo, e dunque si ottiene uno solo dei possibili prodotti

Reazione antistereoselettiva: addizione di atomi o gruppi di atomi da parti opposte rispetto a un doppio legame

Meccanismo simile a quello dell'addizione di alogeni, con formazione di ione bromonio o clonio a ponte

Idroborazione-ossidazione

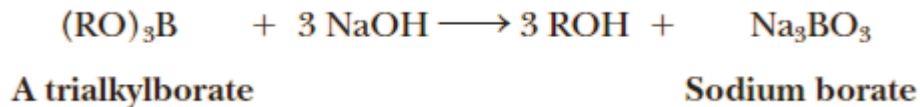
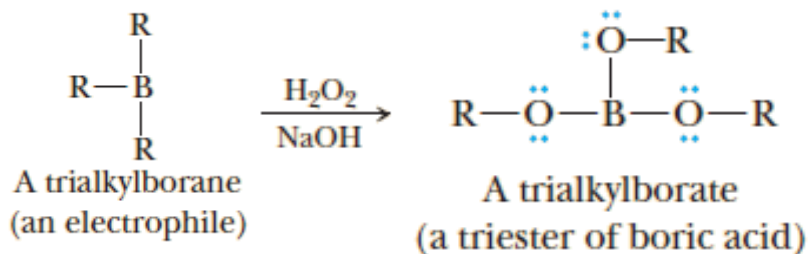
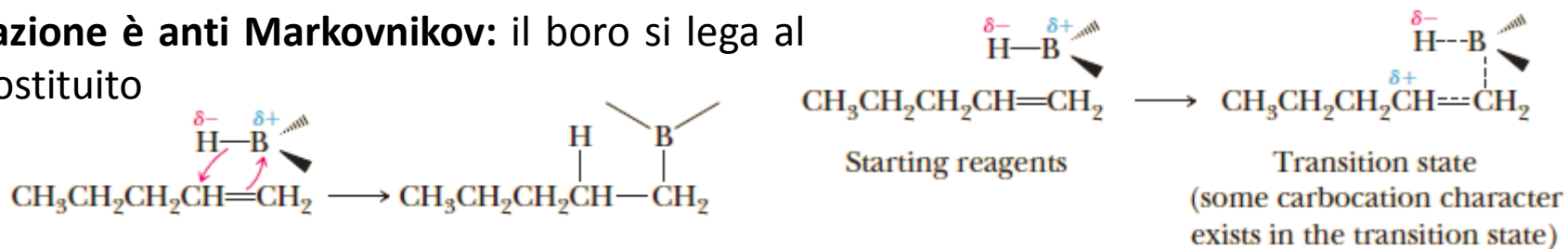
Reazione tipica degli alcheni per ottenere un alcol: l'alchene reagisce con BH_3 dando un trialkilborano, che poi viene ossidato ad alcol



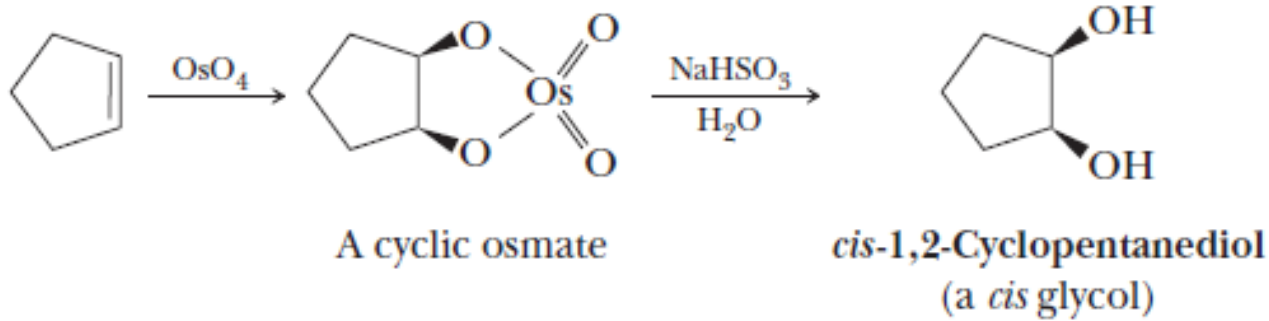
Reazione regioselettiva: reazione in cui la formazione (rottura) di uno o più legami avviene preferenzialmente in un modo, e dunque si ottiene uno solo dei possibili prodotti

Reazione synstereoselettiva: addizione di atomi o gruppi di atomi dalla stessa parte rispetto a un doppio legame

L'idroborazione è anti Markovnikov: il boro si lega al C meno sostituito

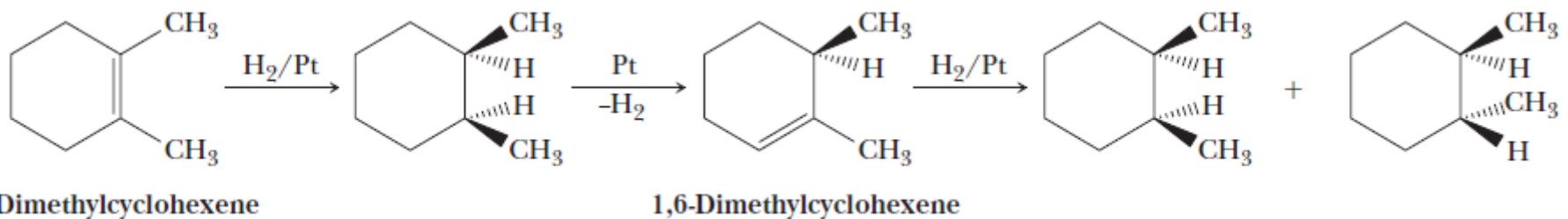
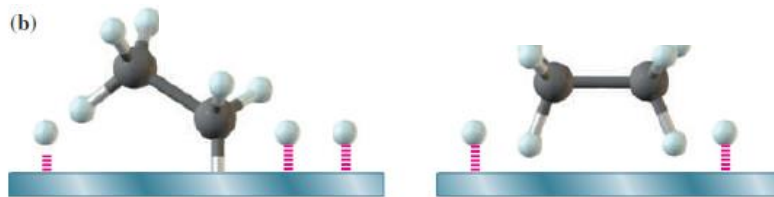
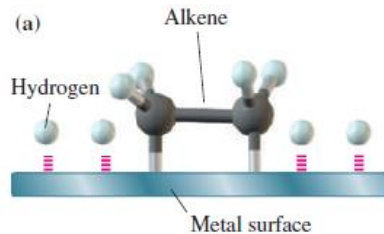
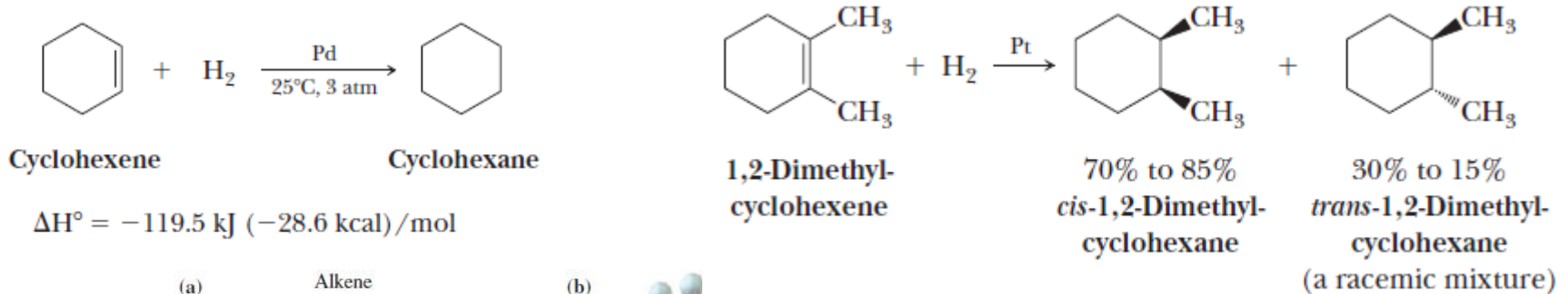


Ossidazione di alchene a glicole



Reazione synstereoselettiva:
addizione di atomi o gruppi di
atomi dalla stessa parte
rispetto a un doppio legame

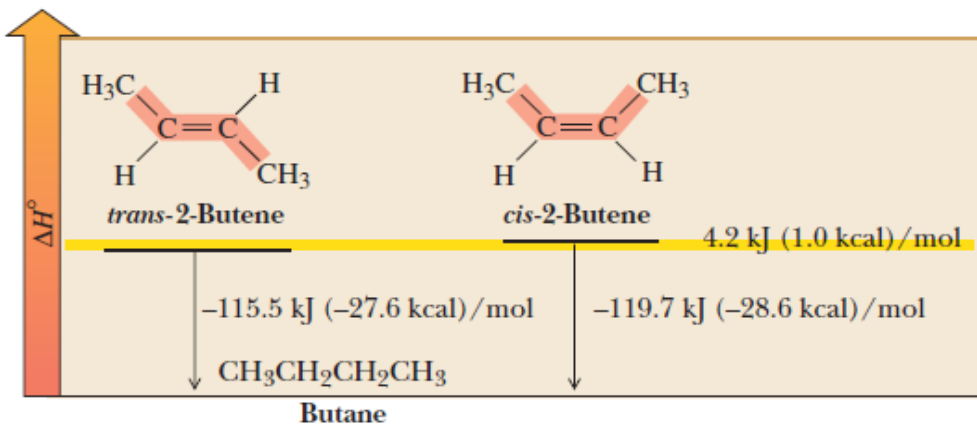
Riduzione



Calore di idrogenazione e stabilità relative degli alcheni

Calore di idrogenazione: ΔH della reazione di un alchene con idrogeno per formare l'alcano corrispondente

- La reazione è esotermica
- Il calore di idrogenazione diminuisce all'aumentare della sostituzione
- Il calore di idrogenazione di un alchene *trans* è più basso del corrispondente *cis*
- La coniugazione aumenta la stabilità del composto



Name	Structural Formula	ΔH° [kJ(kcal)/mol]
Ethylene	CH_2CH_2	-137 (-32.8)
Propene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-126 (-30.1)
1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-127 (-30.3)
<i>cis</i> -2-Butene	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-119.7 (-28.6)
<i>trans</i> -2-Butene	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-115.5 (-27.6)
2-Methyl-2-butene	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	-113 (-26.9)
2,3-Dimethyl-2-butene	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-111 (-26.6)