

Alcheni

Alcheni

Idrocarburi con doppi legami Carbonio-Carbonio

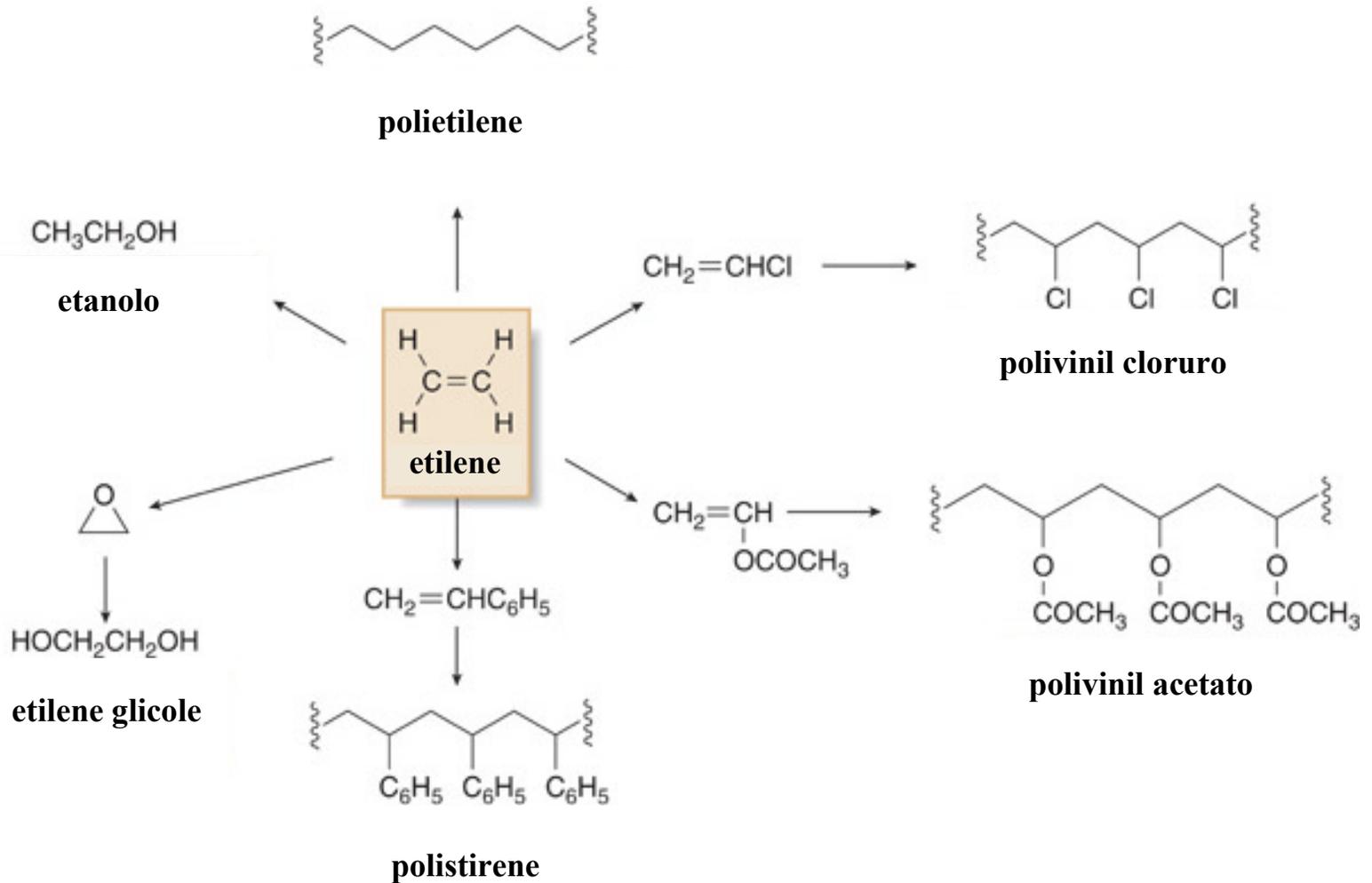
1. Struttura e Preparazione

Alcheni

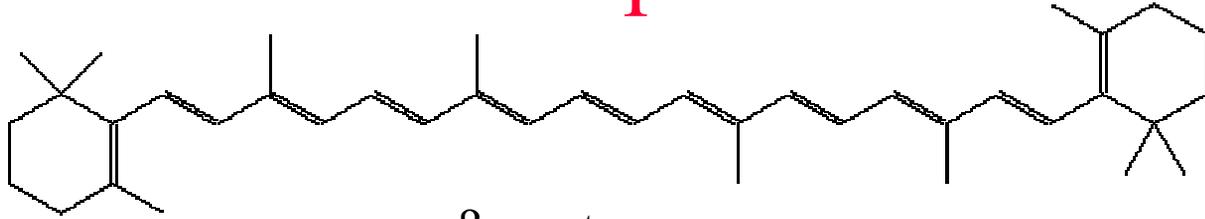
- Sono anche chiamati olefine.
- Includono molti composti naturali e importanti prodotti industriali che costituiscono i composti base per processi industriali.
- Gli alcheni di maggior volume si preparano industrialmente per cracking termico di alcani lineari.



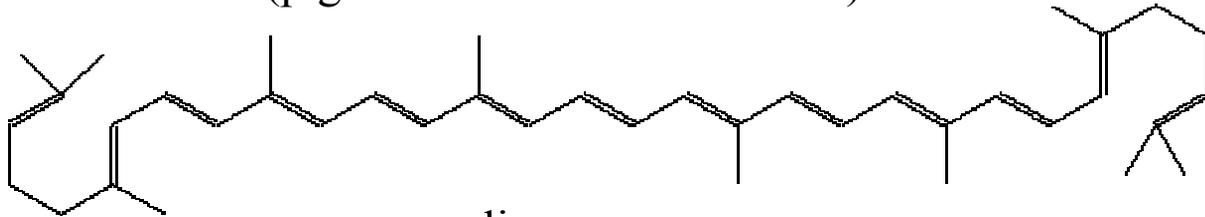
Uso di etilene



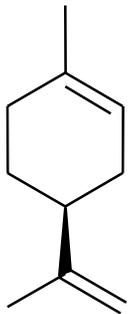
Alcheni importanti



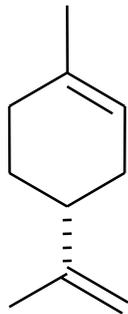
β -carotene
(pigmento arancio delle carote)



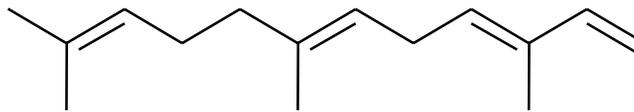
licopene
(pigmento rosso dei pomodori)



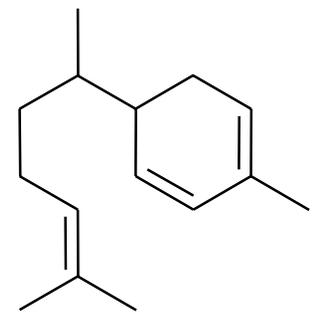
(*S*)-limonene
(limoni)



(*R*)-limonene
(arance)

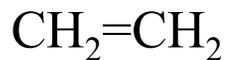


α -farnesene
(nella cera che ricopre le mele)

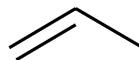


zingiberene
(olio di zenzero)

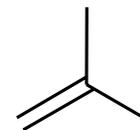
Idrocarburi insaturi



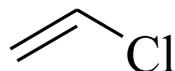
etene
(etilene)



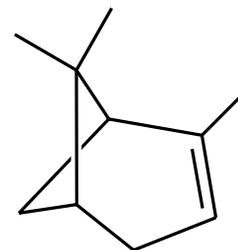
propene
(propilene)



2-metilpropene
(isobutilene)

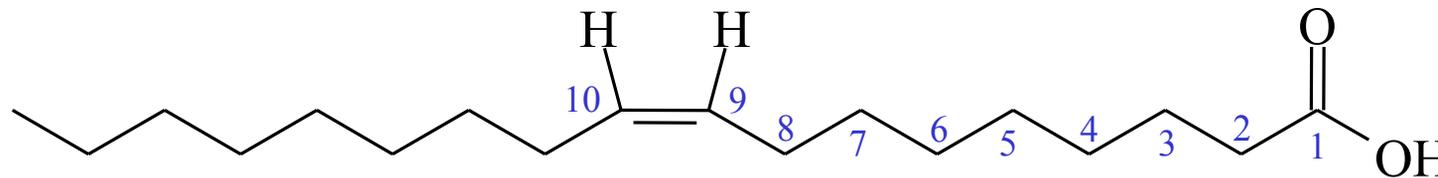


cloroetene
(vinil cloruro)



α -pinene
(trementina)

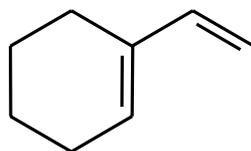
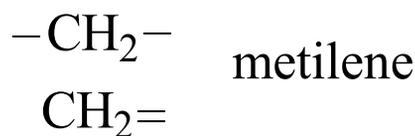
(1*S*)-2,6,6-trimetilbiciclo[3.1.1]ept-2-ene



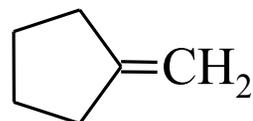
acido oleico (un acido grasso monoinsaturo)

I. Nomenclatura

Alchene come sostituento



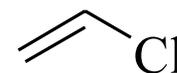
1-vinilcicloesene



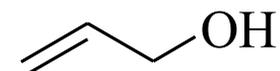
metilenecciclopentano

Esempi

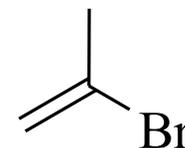
vinil cloruro



alcool allilico

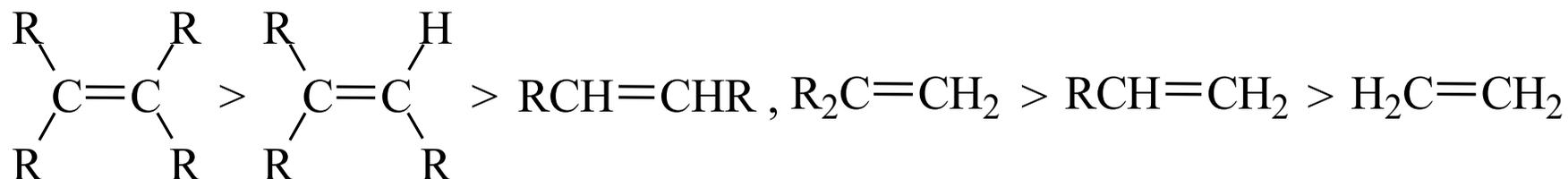


isopropenil bromuro

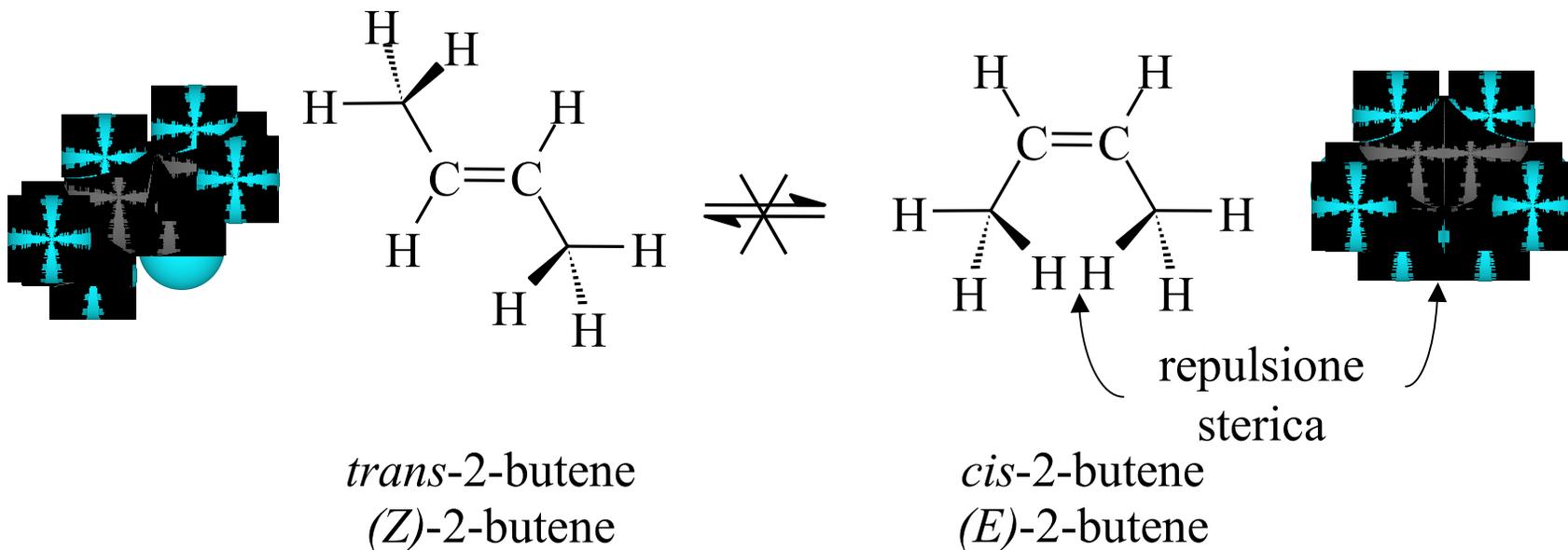


Stabilità

1. più sostituito = più stabile

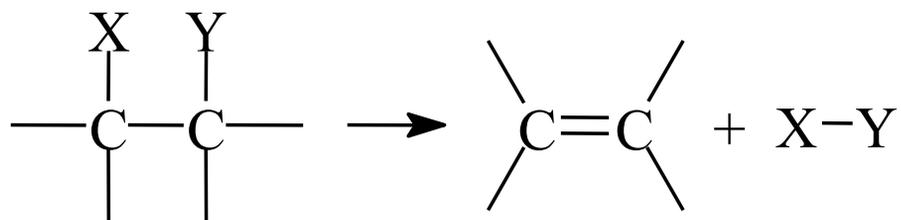


2. *trans* più stabile del *cis*; *E* più stabile del *Z*



Reazioni di Eliminazione

Il doppio legame si forma attraverso reazioni di eliminazione:



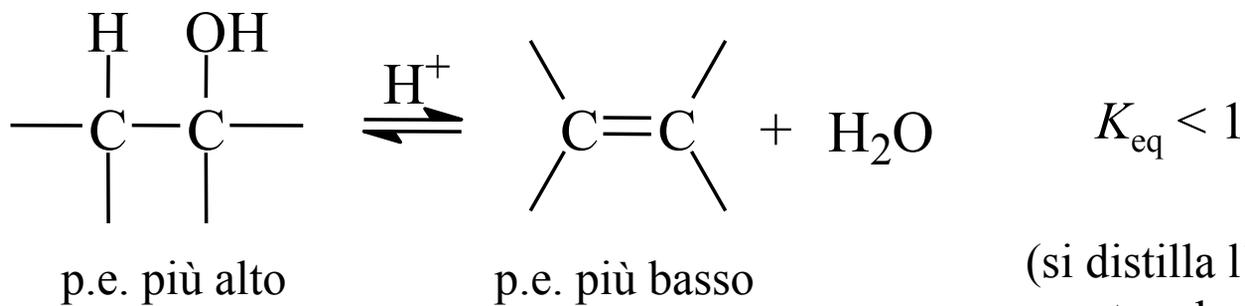
Reazione **di Eliminazione**

β -eliminazione o
1,2-eliminazione

- A. Disidratazione di alcoli
- B. Deidrogenazione di alogenuri alchilici
- C. Dealogenazione di dibromuri vicinali

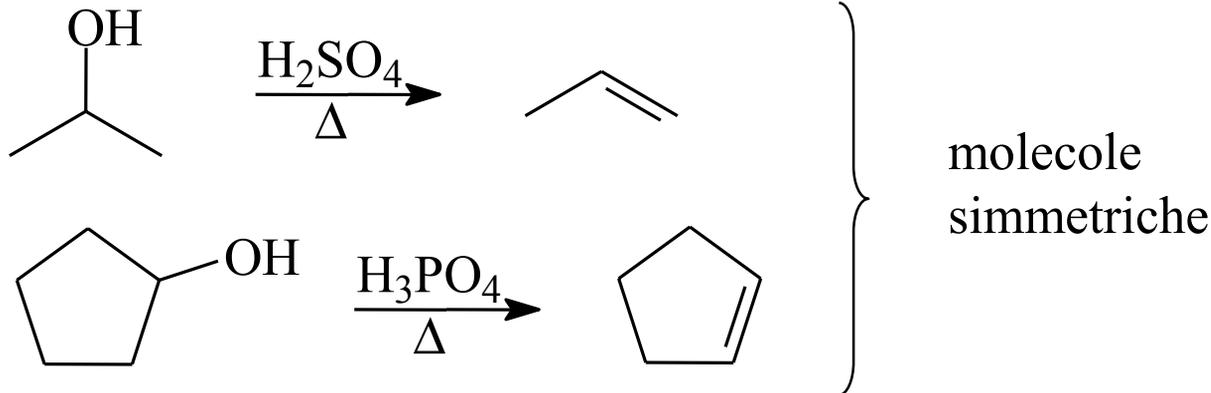
III. Preparazione di Alcheni: Reazioni di Eliminazione

A. Disidratazione di alcoli



(si distilla l'alchene per spostare la reazione a destra)

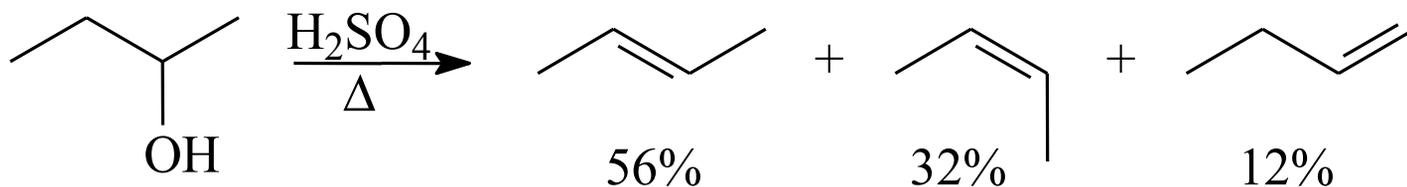
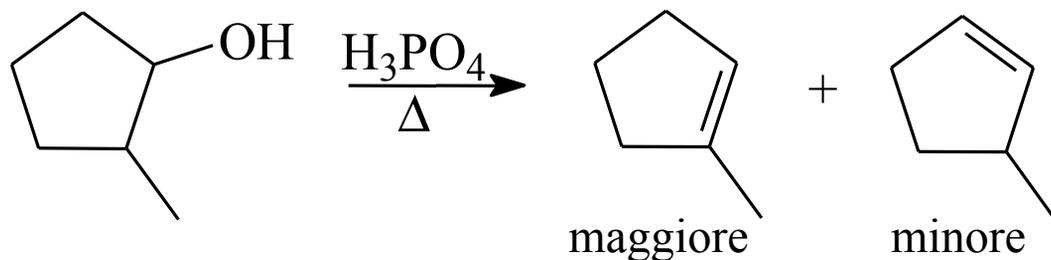
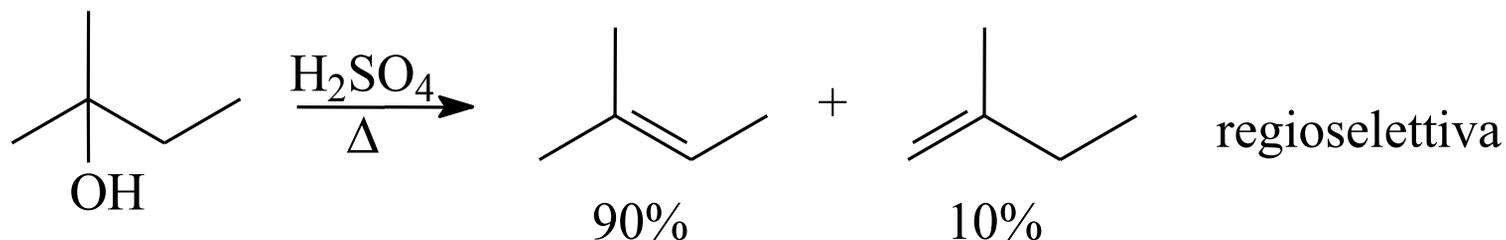
Esempi



A. Disidratazione di alcoli

1. Regola di **Zaitsev**: regioselettività e stereoselettività

– il prodotto principale della β -eliminazione è **l'alchene più stabile**



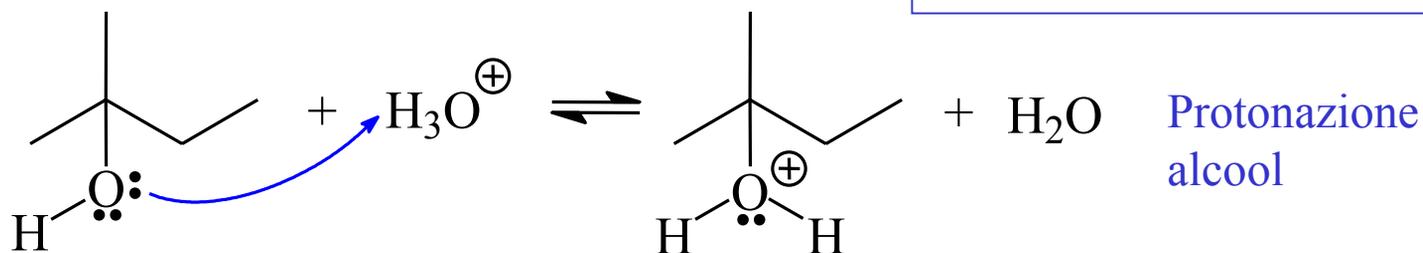
stereoselettiva

A. Disidratazione di alcoli

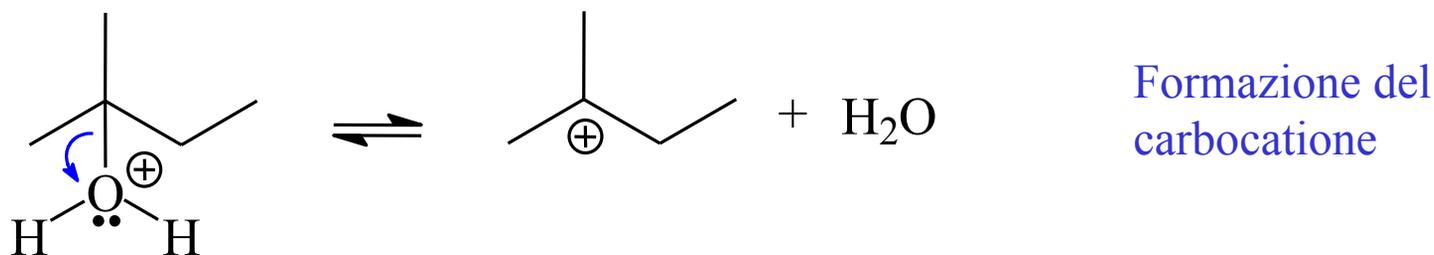
2. Meccanismo E1 catalizzato da acido (E1_{CA})

- reversibile
- facilità di disidratazione:
3° > 2° > 1°

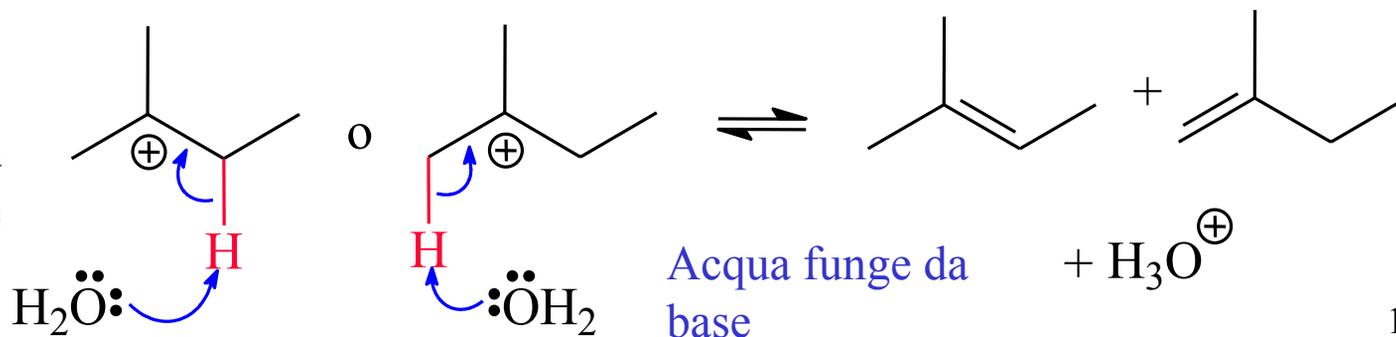
Stadio 1



Stadio 2
(RDS)

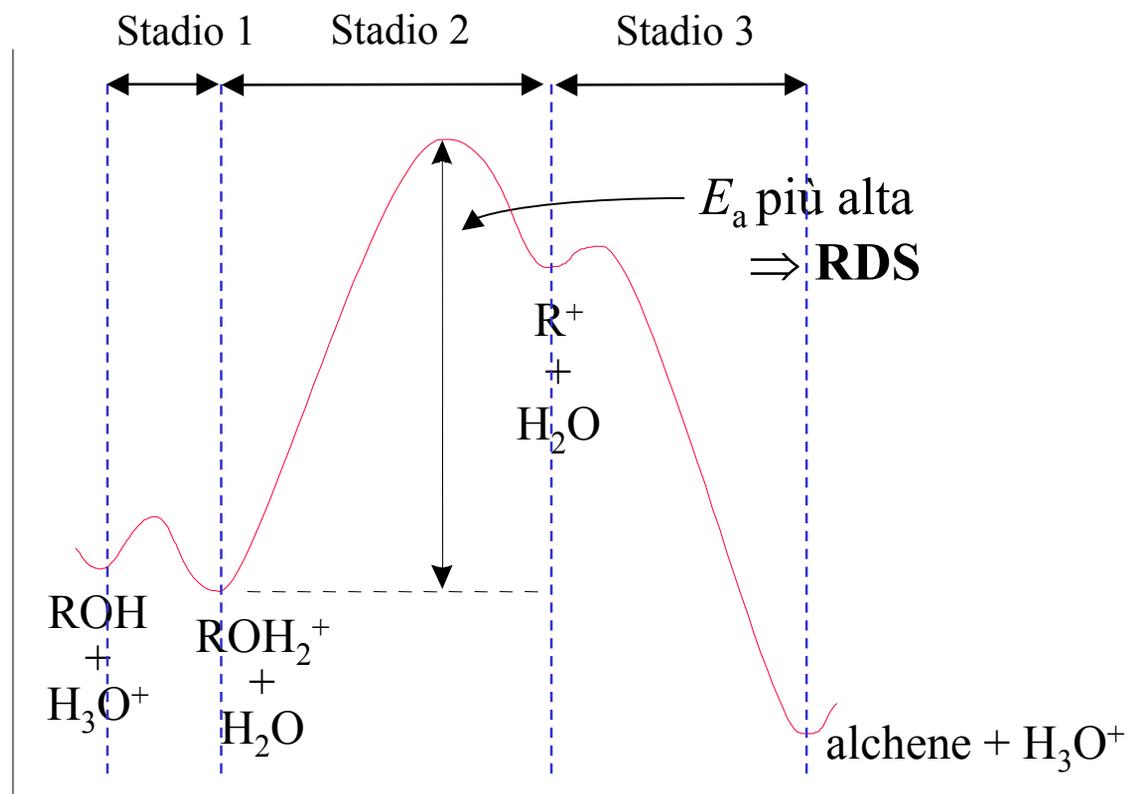


Stadio 3
(nessun Nu presente)



A. Disidratazione di alcoli

2. Meccanismo E1 catalizzato da acido ($E1_{CA}$)

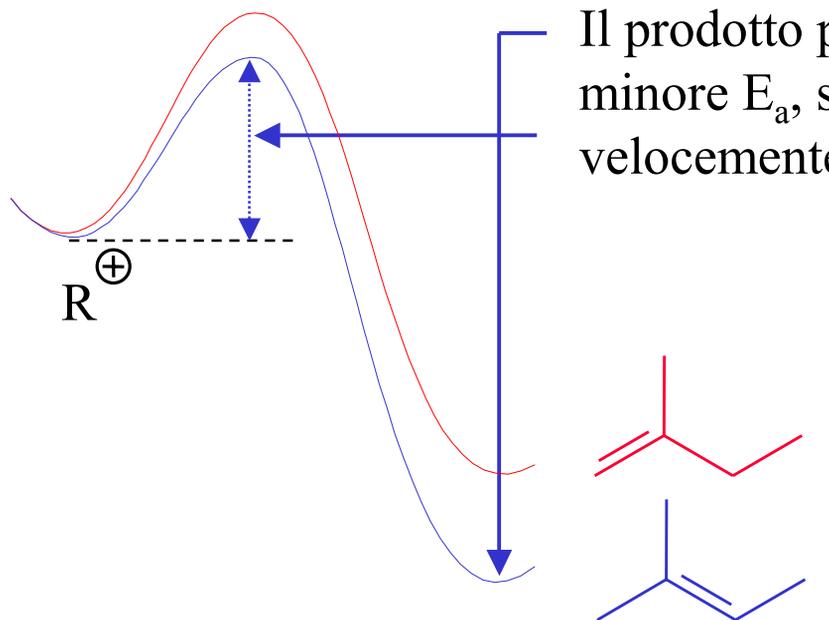


A. Disidratazione di alcoli

2. Meccanismo E1 catalizzato da acido ($E1_{CA}$)

Stadio 3

Entrambi i prodotti derivano dallo stesso carbocatione intermedio.

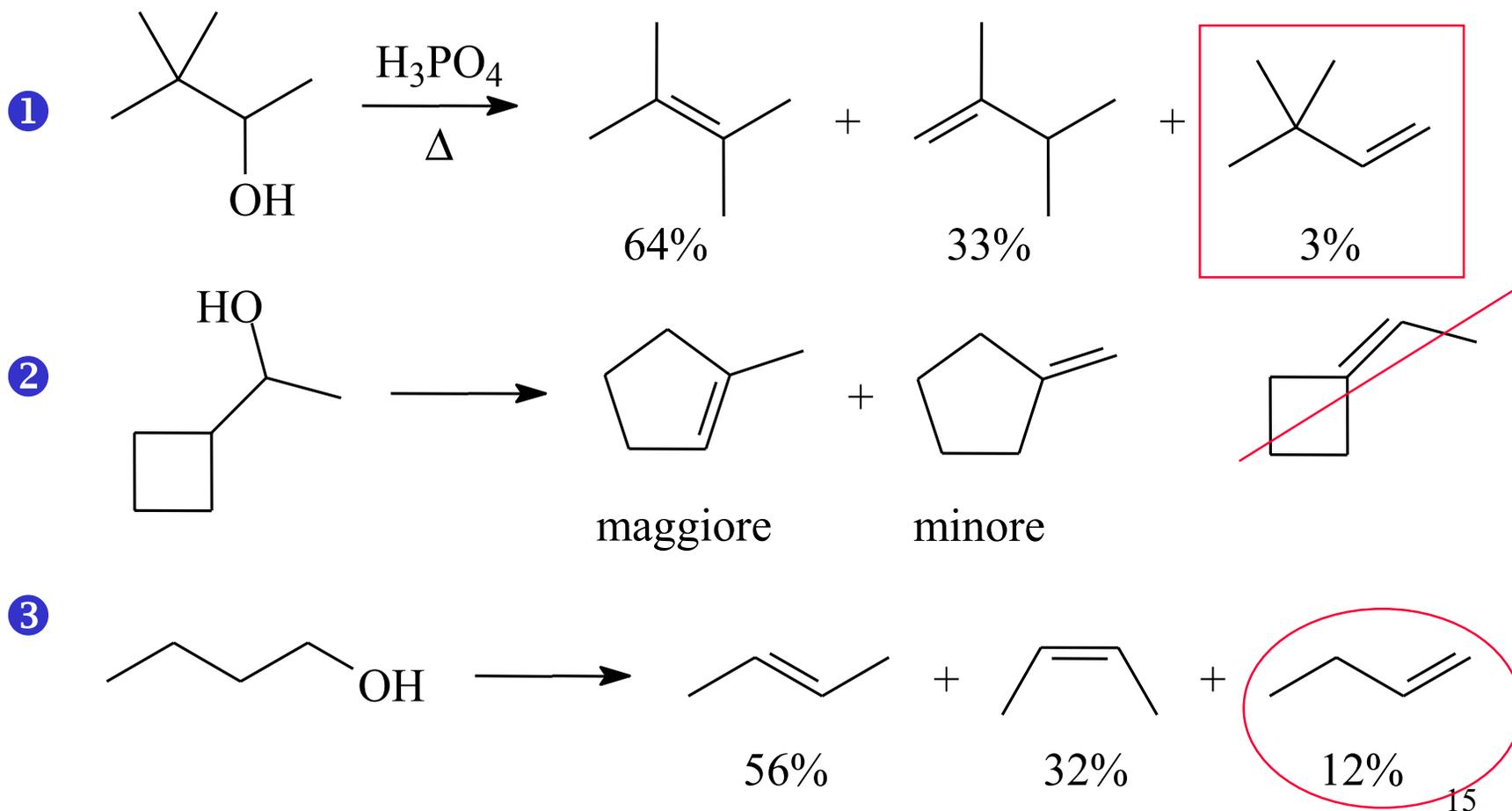


Il prodotto più stabile ha minore E_a , si forma più velocemente.

A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

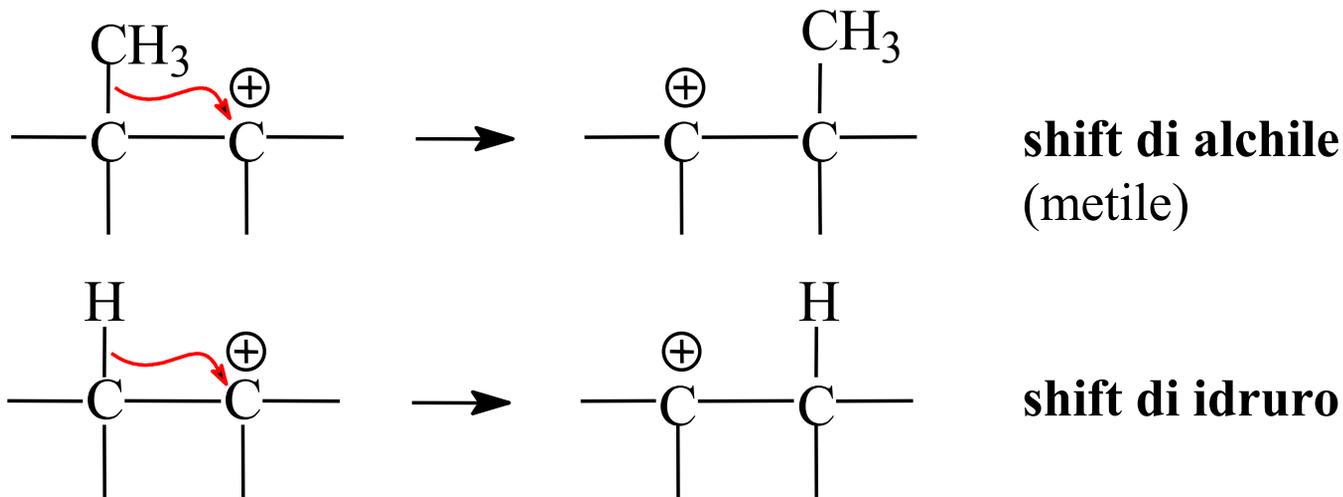
Esempi



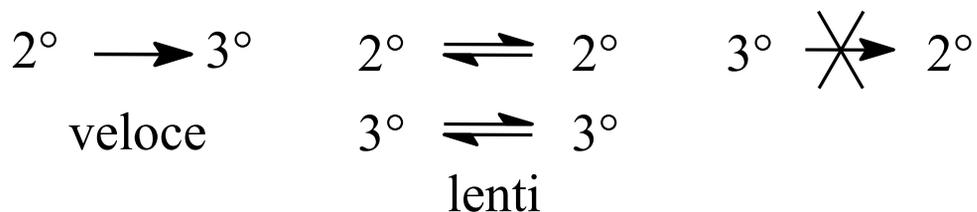
A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

shift 1,2: Il gruppo migra con la propria coppia di legame

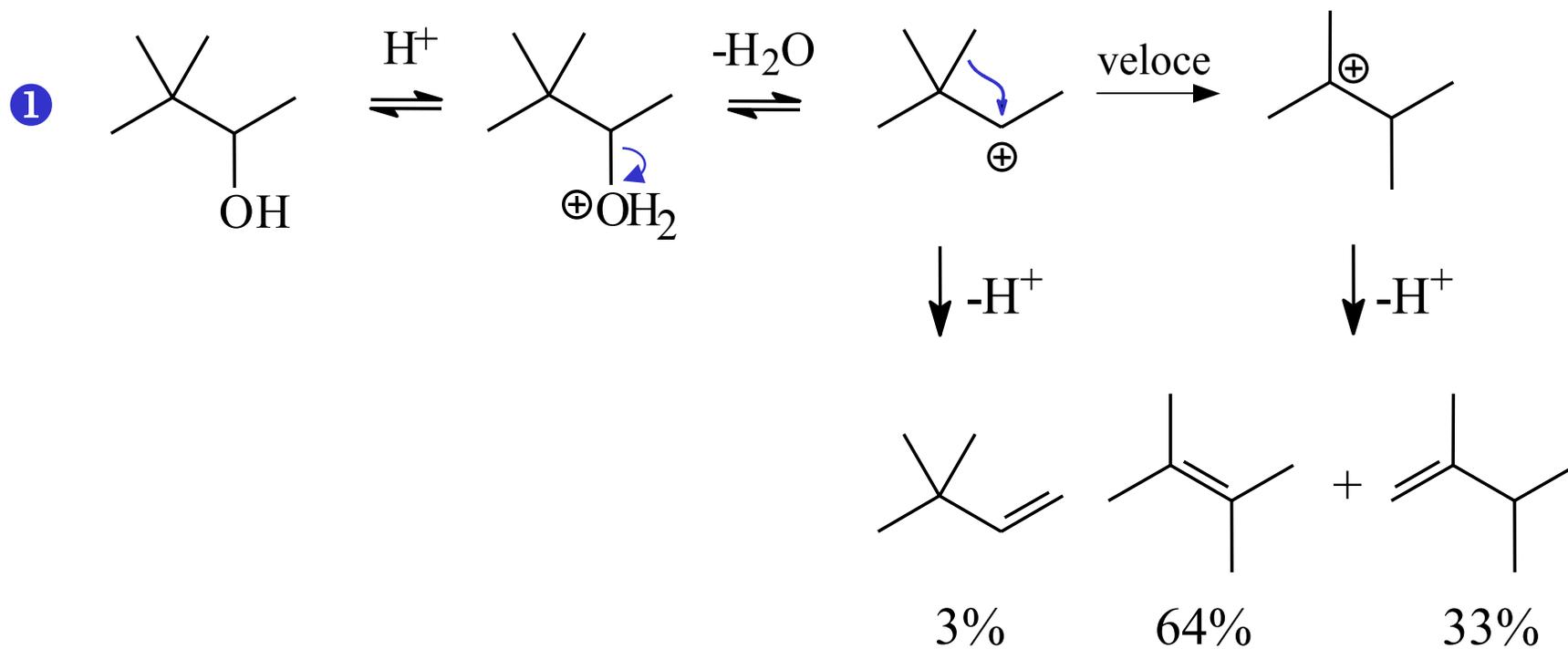


In generale: R^+ riarrangia in un altro R^+ di energia uguale o più bassa:



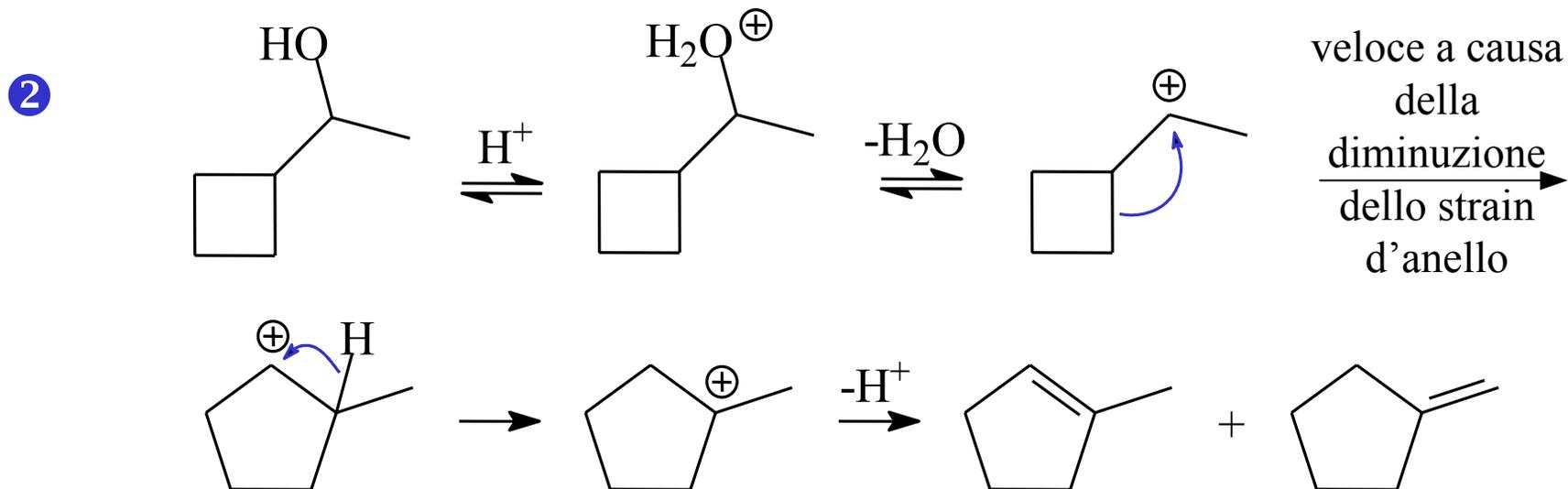
A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

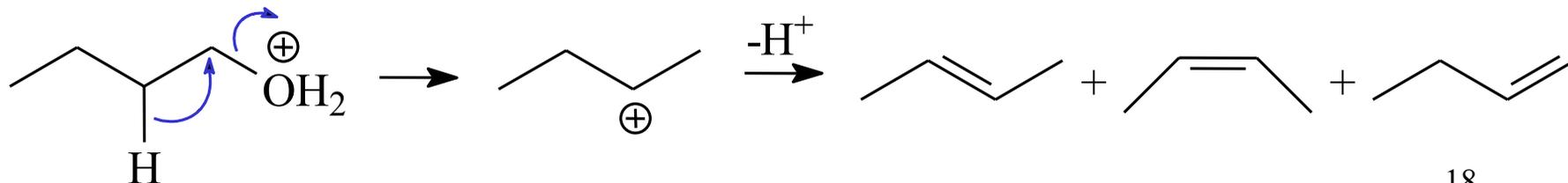


A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi



③ Carbocationi primari **non** si formano; ma la migrazione può avvenire ugualmente con concomitante perdita di H₂O:



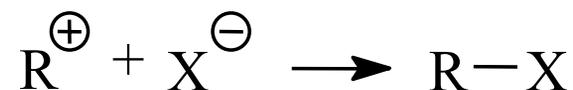
A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

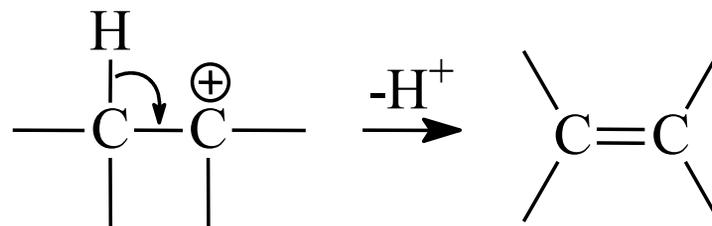
Sommario:

I carbocationi possono:

1) aggiungere un nucleofilo

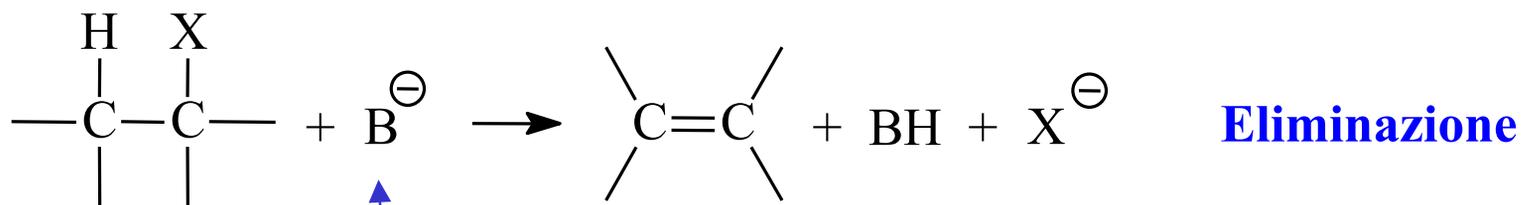


2) perdere un protone



3) riarrangiare a catione più stabile, poi step 1) o 2)

B. Deidrogenazione di alogenuri alchilici

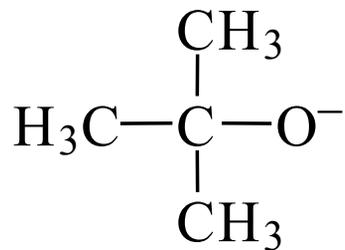


Eliminazione

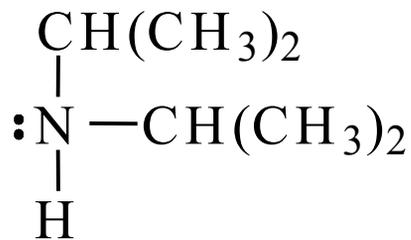
base forte: KOH/etanolo
CH₃CH₂ONa/CH₃CH₂OH
tBuOK/tBuOH

- Meccanismo E2:
 - Alogenuri alchilici 2° ingombrati e 3° danno buone rese.
 - Effetti stereoelettronici: **eliminazione anti**
 - Segue la regola di Zaitsev: si forma in prevalenza l'alchene più stabile.
- Meccanismo E1:
 - Alogenuri alchilici 3° con basi deboli
 - Se la S_N è competitiva (RX 1°), usare una base ingombrata.
 - Le basi ingombrate estraggono l'idrogeno meno ingombrato formando l'alchene meno sostituito.

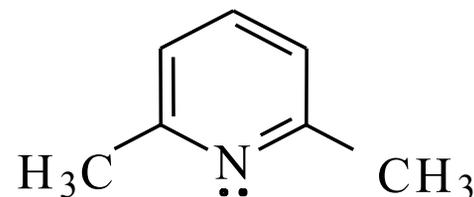
Basi ingombrate



tert -butossido



diisopropilammina



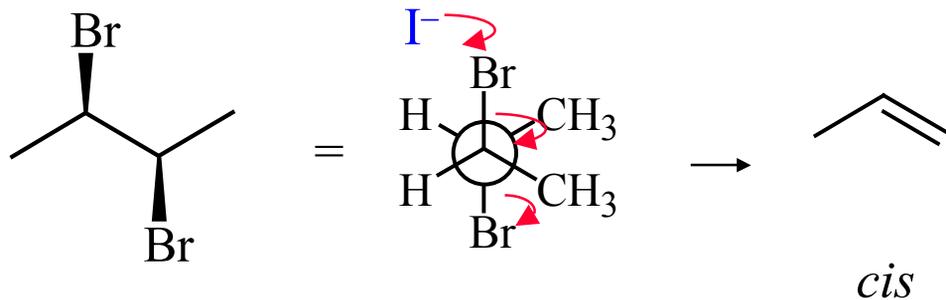
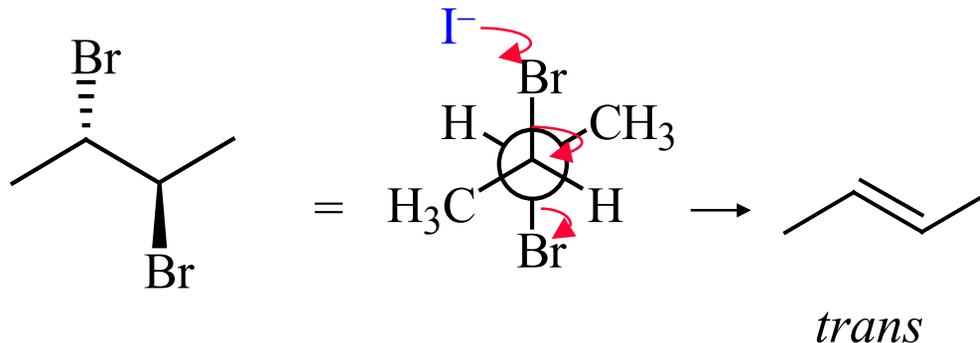
2,6-dimetilpiridina



triethylammina

C. Dibromuri vicinali

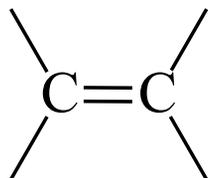
- Si usa NaI in acetone o Zn in acido acetico.
- Gli atomi di bromo devono essere antiperiplanari (E2).



Reazione stereospecifica

Reazioni di Alcheni

Il legame π



Il legame π è un sito
elettron-donatore

\therefore debolmente **basico**
e moderatamente
nucleofilo

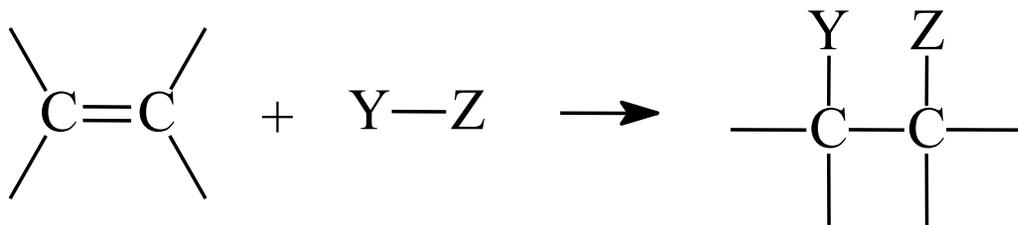
È relativamente
debole, ca. 65
kcal/mole

1. coordina acidi di Lewis

2. viene attaccato da **elettrofilo**:
Addizioni elettrofile

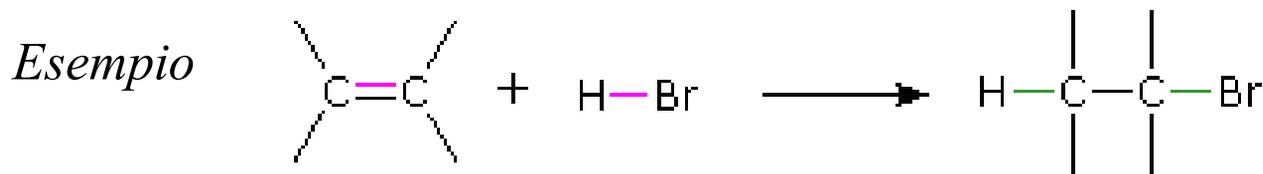
3. dà reazioni radicaliche:
Addizioni radicaliche

Reazioni di Addizione



**Reazioni di
Addizione**

Le reazioni sono esotermiche:



Legami che si rompono: π C=C e H-Br

63 87.5

Somma: 150.5 kcal/mole

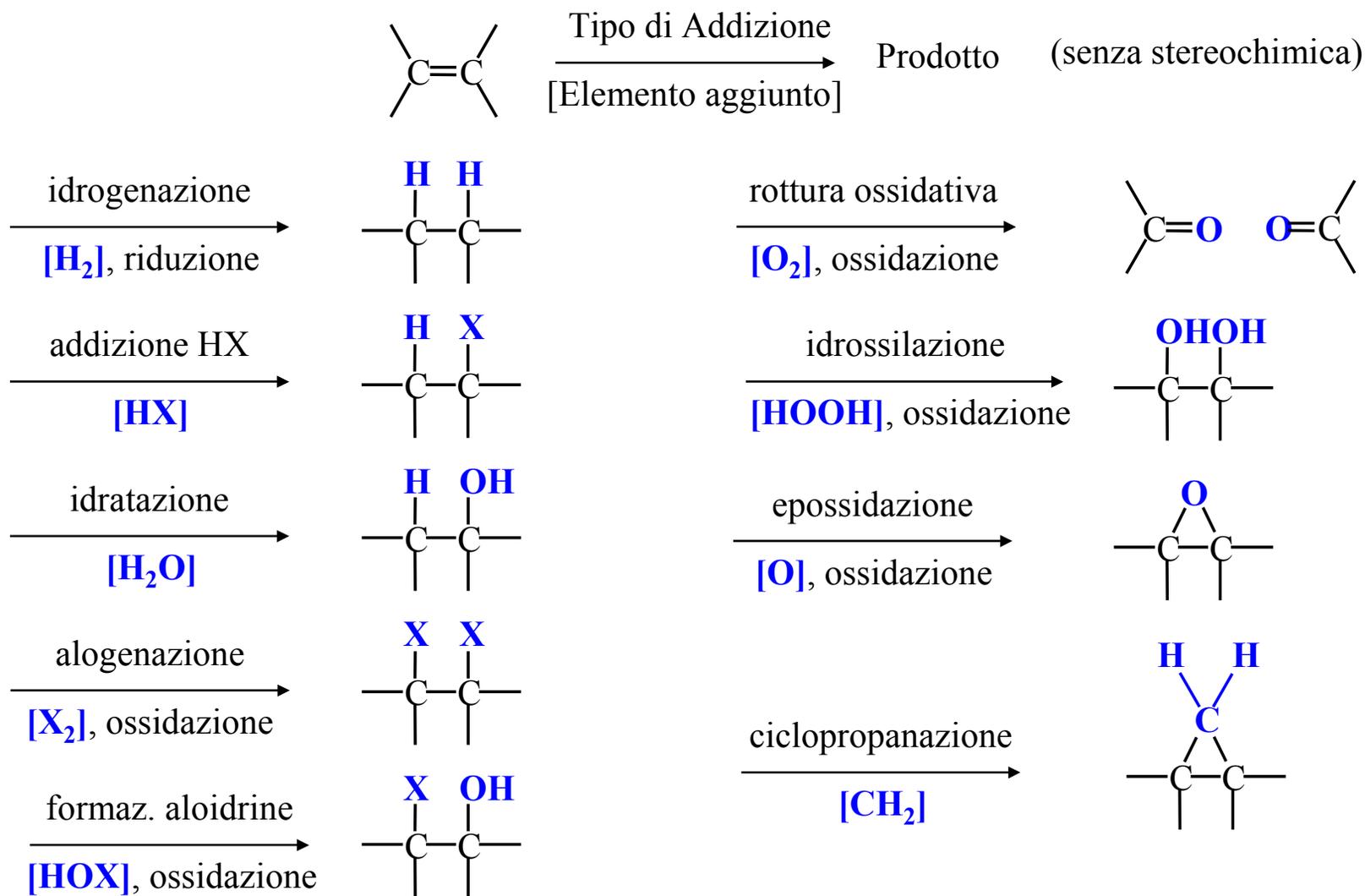
Legami che si formano: H-C e Br-C

99 68

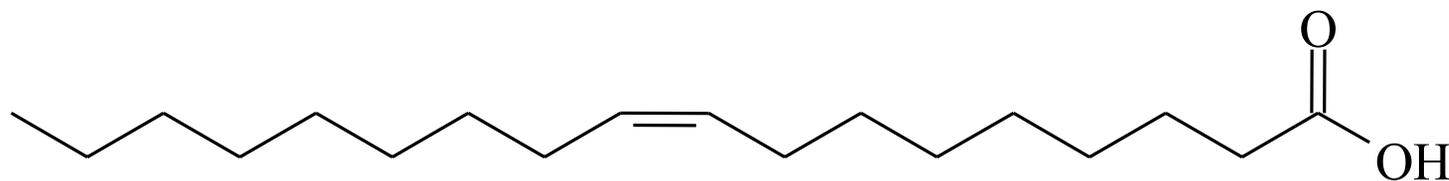
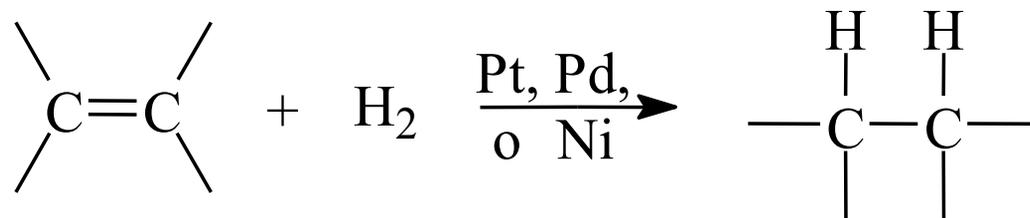
Somma: 167.0 kcal/mole

Calore di reazione -16.5 kcal/mole

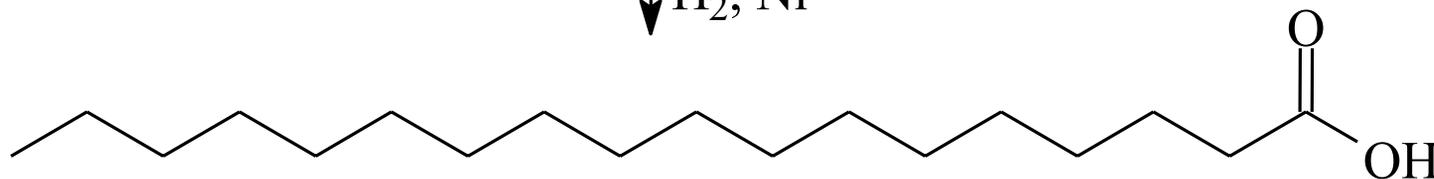
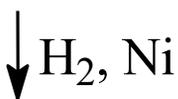
Reazioni di Addizione



Idrogenazione di Alcheni

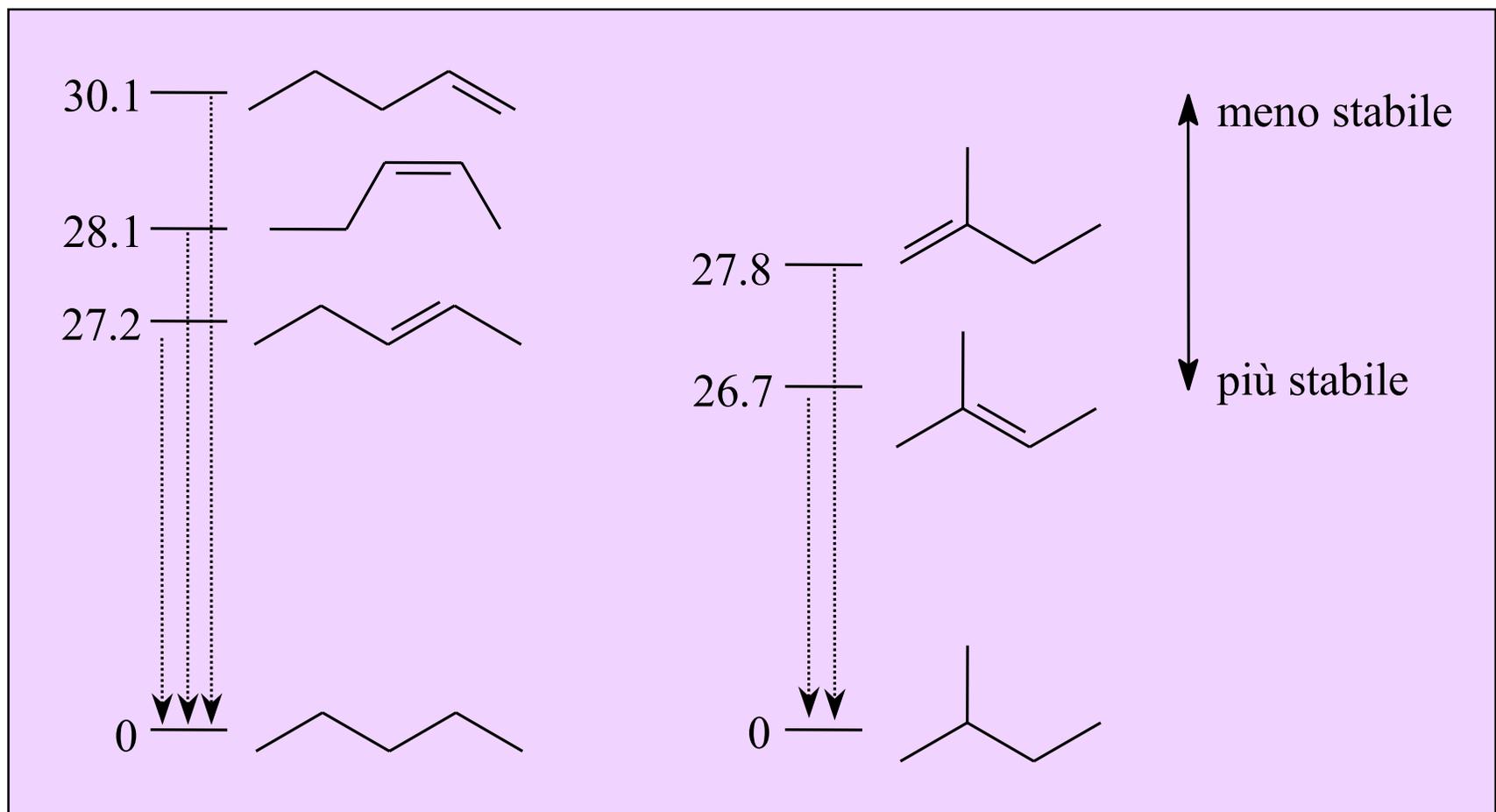
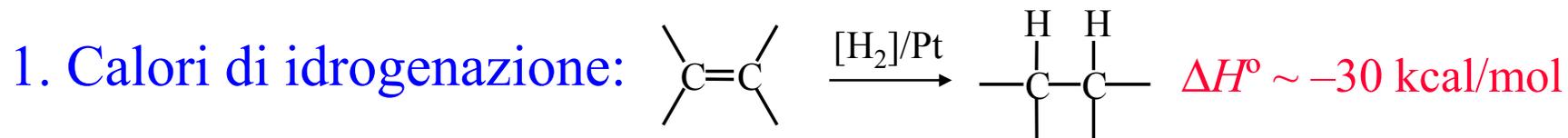


acido oleico
(insaturo)



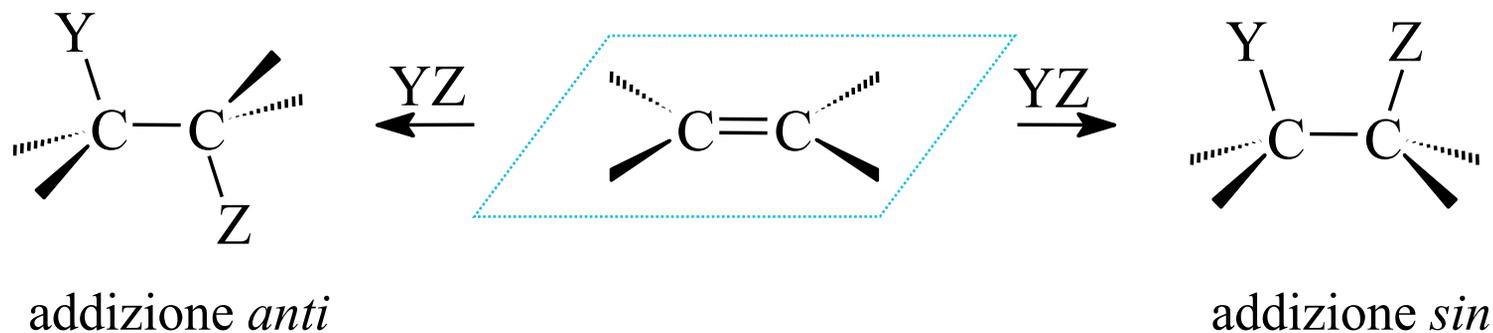
acido stearico
(saturo)

Idrogenazione di Alcheni

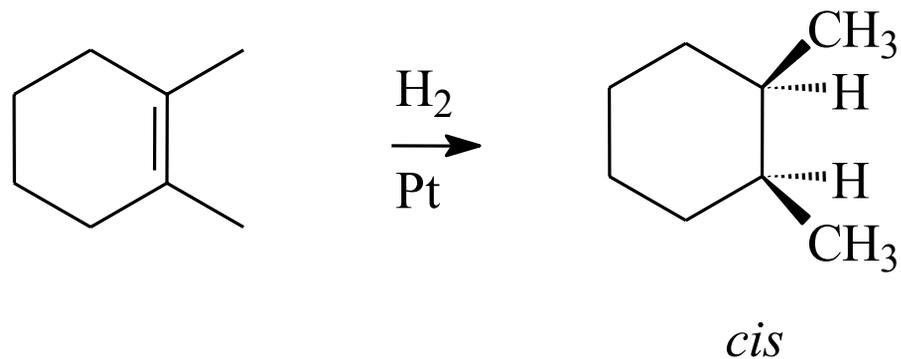


Idrogenazione di Alcheni

2. Stereochimica di idrogenazione



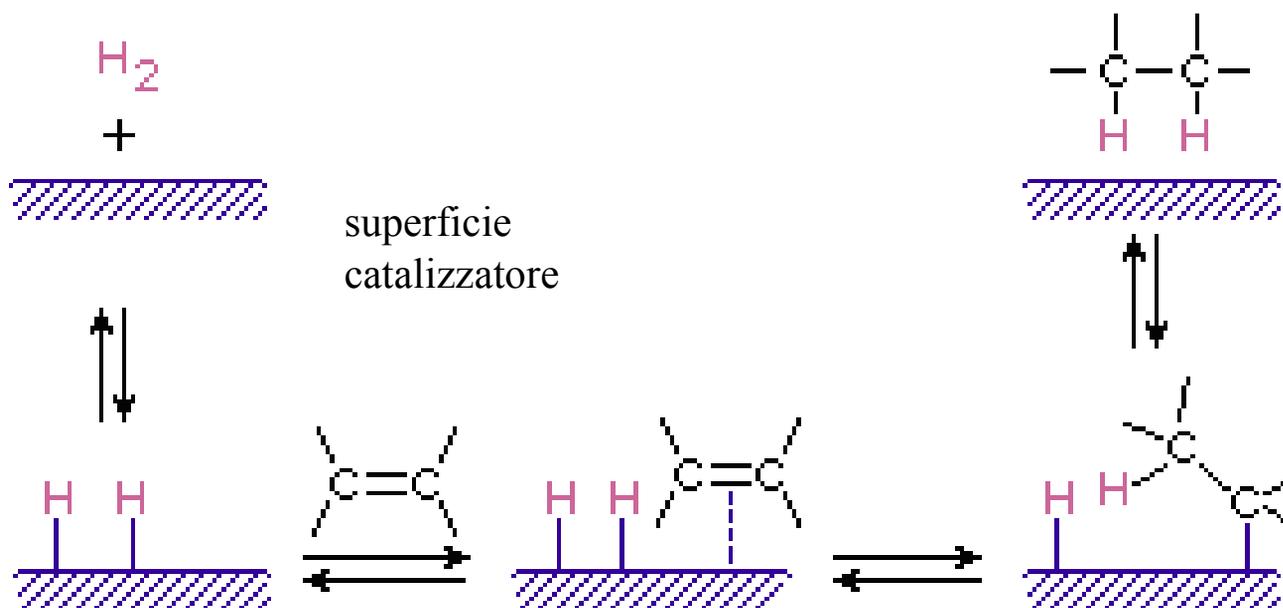
L'idrogenazione catalitica procede per addizione *sin*:



Idrogenazione di Alcheni

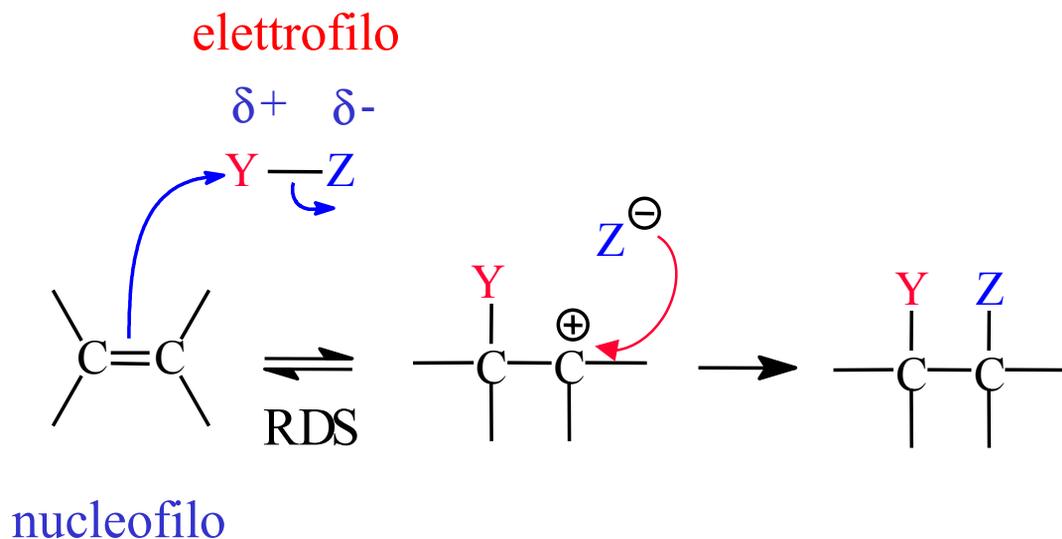
2. Stereochimica di idrogenazione: *sin*

Meccanismo probabile:

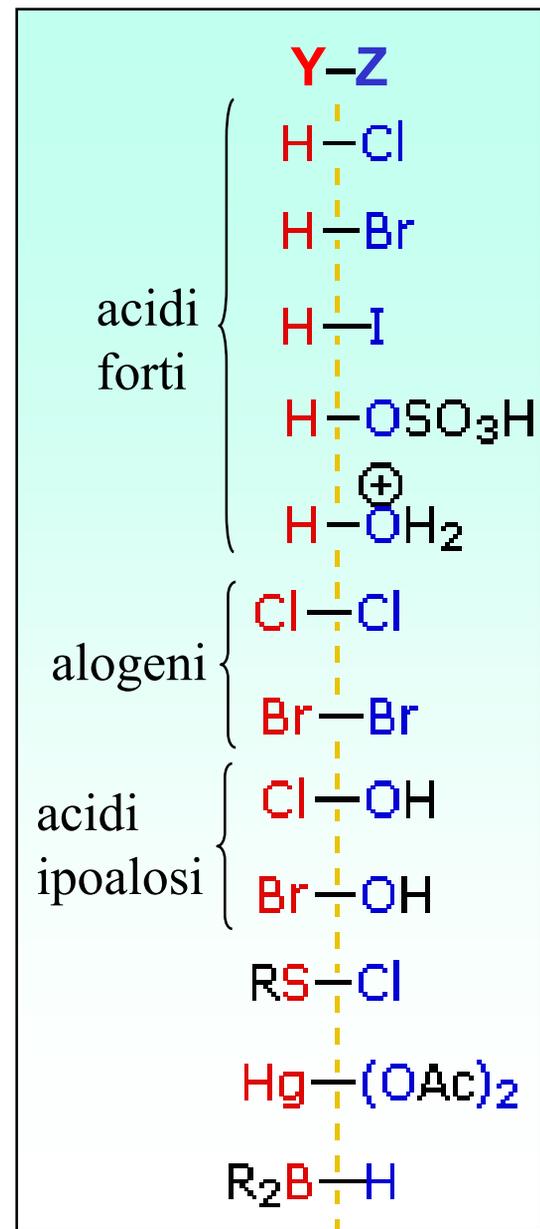


B. Addizione Elettrofila

- Gli elettroni π sono mobili e **nucleofili**, reagiscono con **elettrofili**.

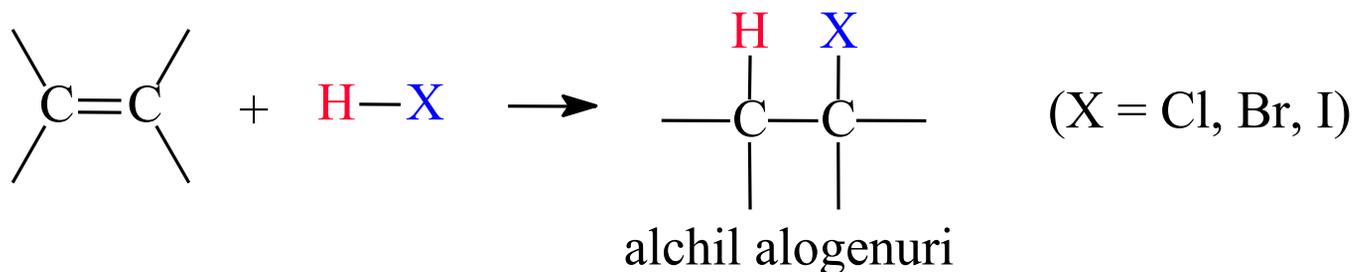


- L'elettrofilo $Y-Z$ è formato da una parte **elettrofila** e da una **nucleofila**

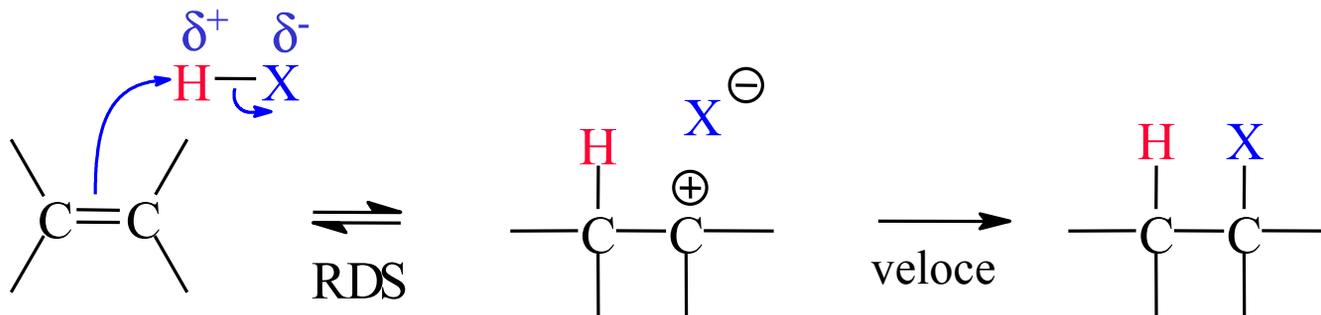


1. Addizione di acidi alogenidrici

- Acidi deboli come acqua ($pK_a = 15.7$) e acido acetico ($pK_a = 4.75$) non reagiscono con i doppi legami.



- Reattività: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$
(più forte l'acido = miglior elettrofilo)

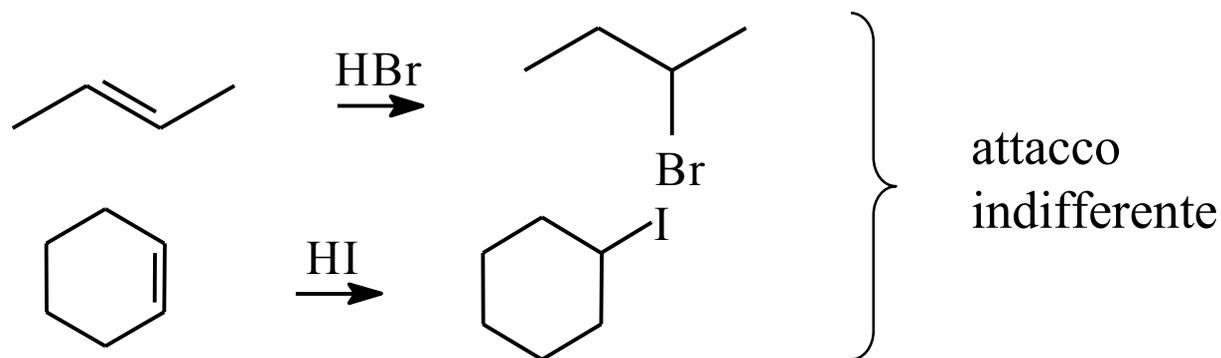


C⁺ planare: attacco di X sopra e sotto

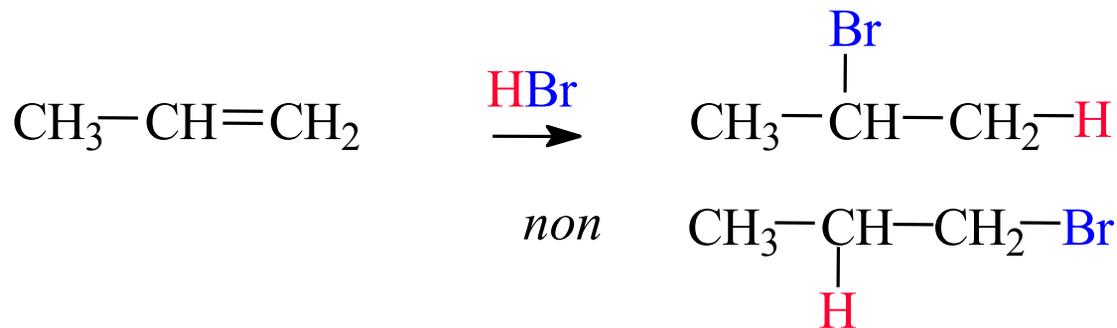
1. Addizione di acidi alogenidrici

I. Regola di Markovnikov

a) Doppio legame simmetricamente sostituito:



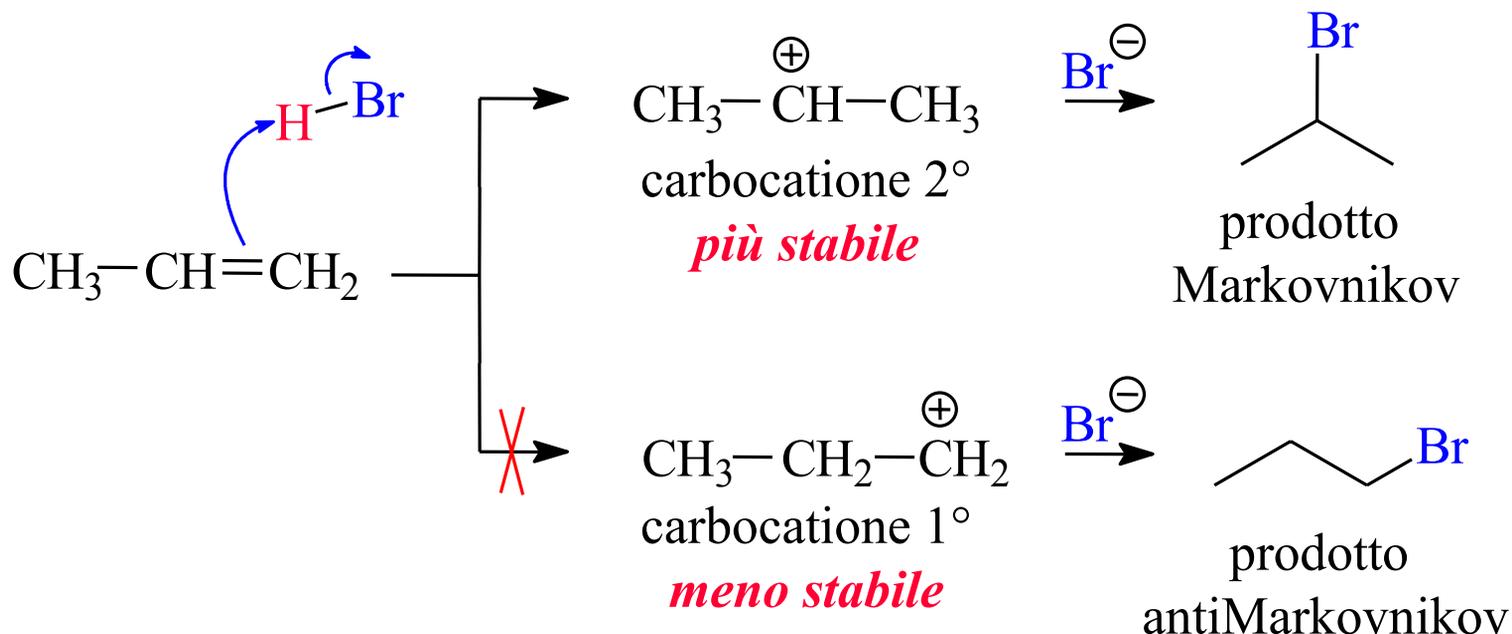
b) Doppio legame *non* simmetricamente sostituito:



Nell'addizione di HX a un alchene, l'H si lega al carbonio con più H.

1. Addizione di acidi alogenidrici

II. Meccanismo: 2 stadi con formazione del C⁺

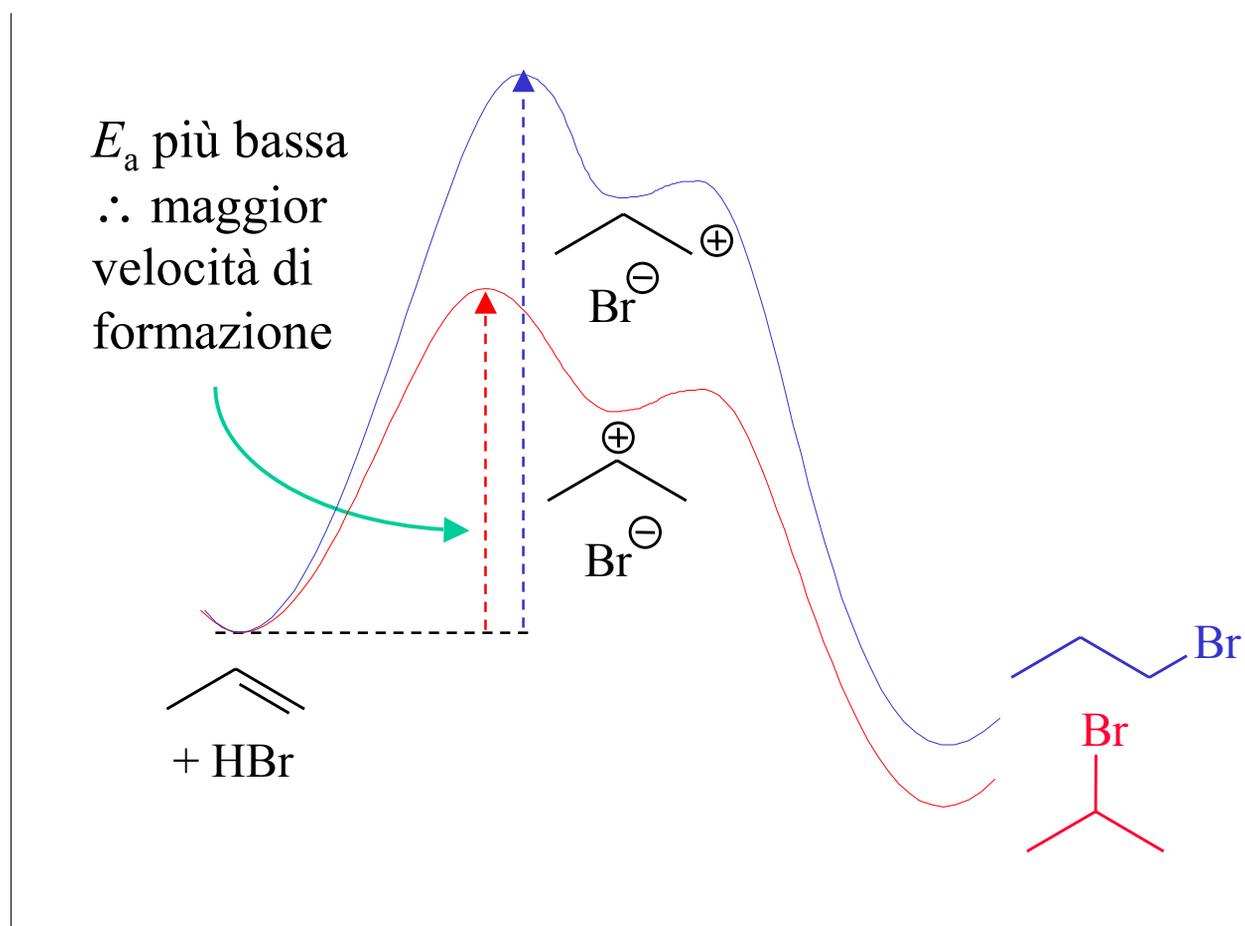


Interpretazione meccanicistica della regola di Markovnikov:

La reazione procede attraverso l'intermedio carbocationico più stabile.

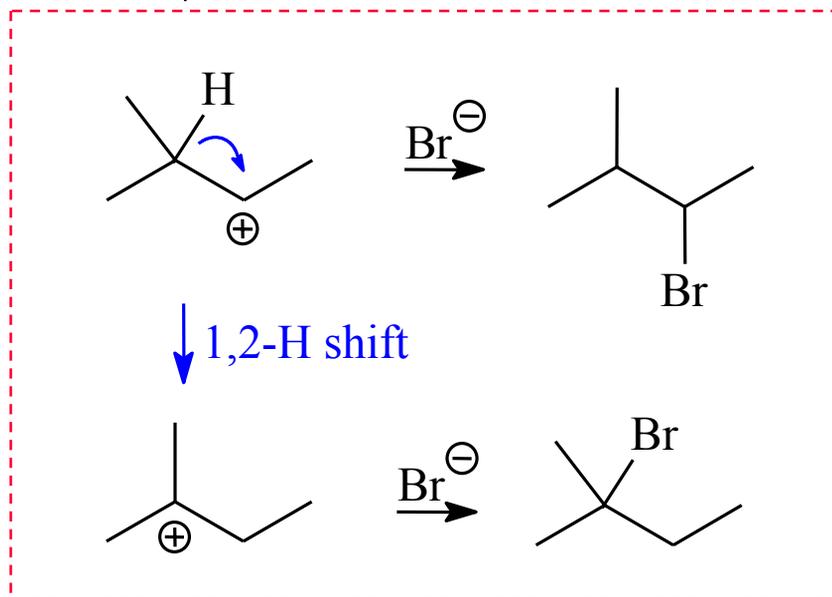
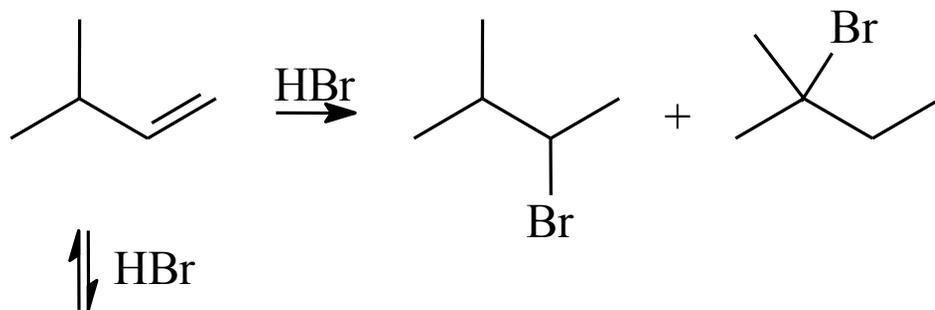
1. Addizione di acidi alogenidrici

II. Meccanismo



1. Addizione di acidi alogenidrici

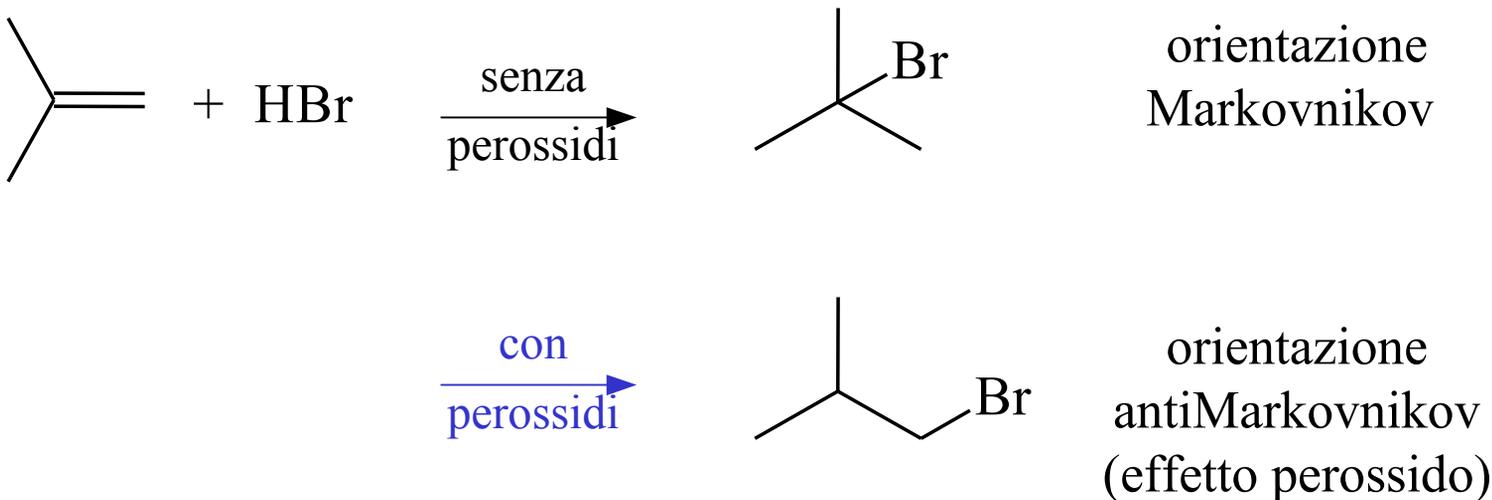
III. riarrangiamenti carbocationici



meccanismo

1. Addizione di acidi alogenidrici

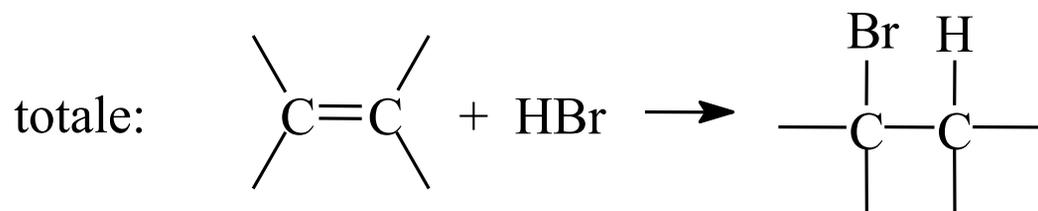
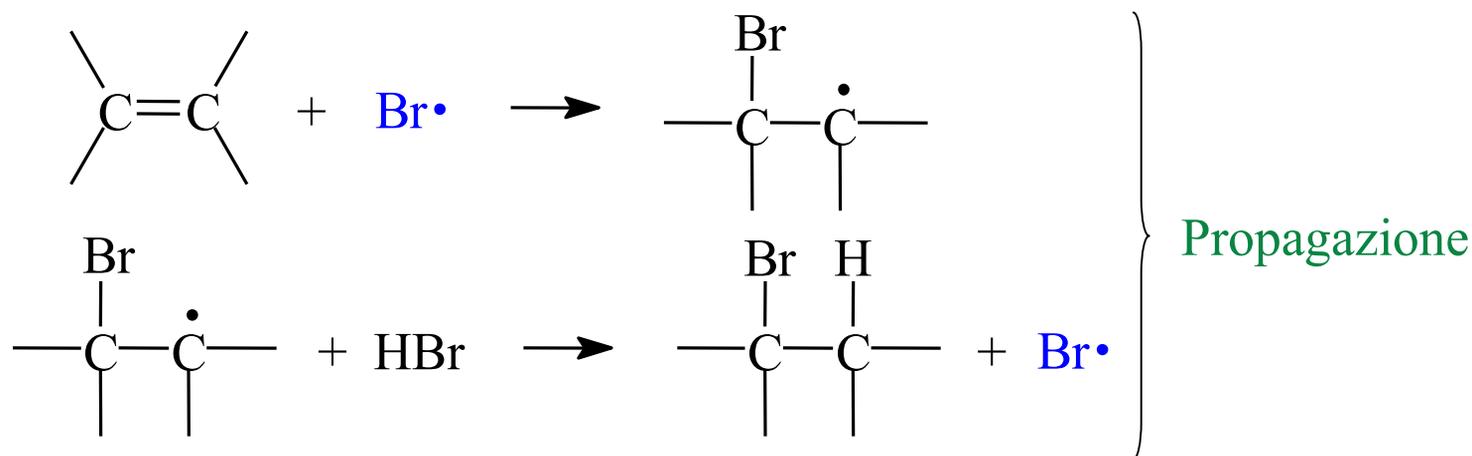
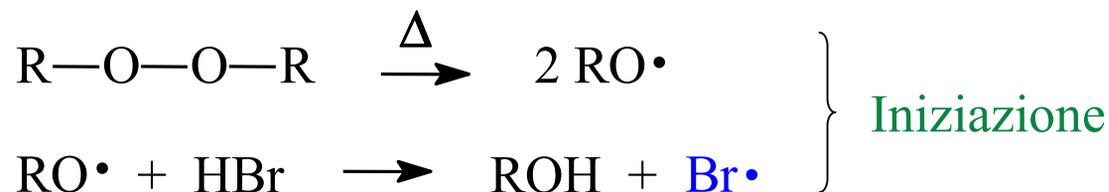
IV. Addizione radicalica di HBr



1. Addizione di acidi alogenidrici

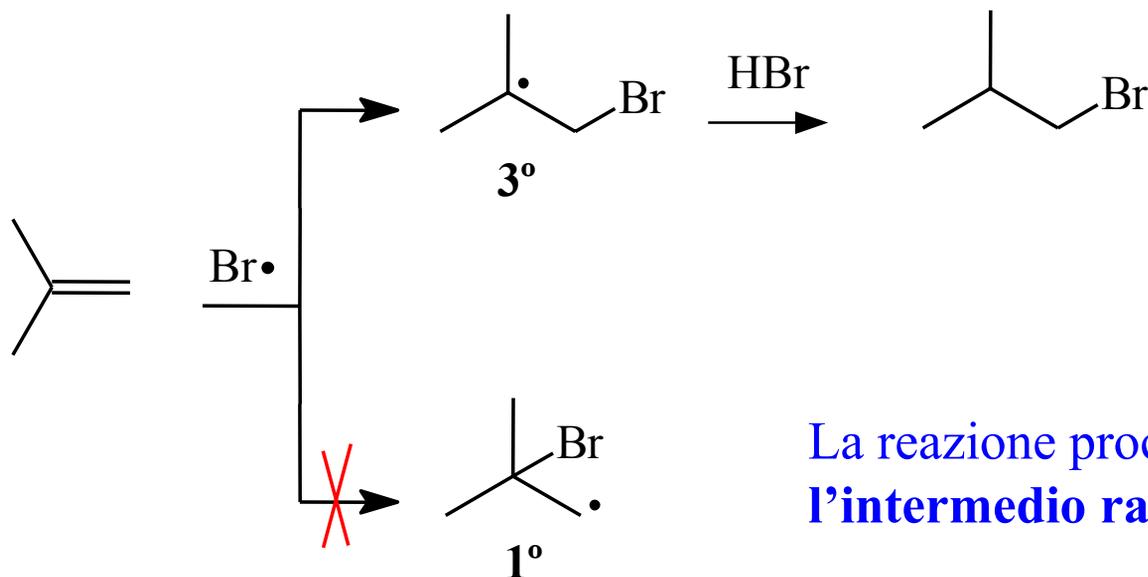
IV. Addizione radicalica di HBr:

Meccanismo a catena radicalico



1. Addizione di acidi alogenidrici

IV. Addizione radicalica di HBr

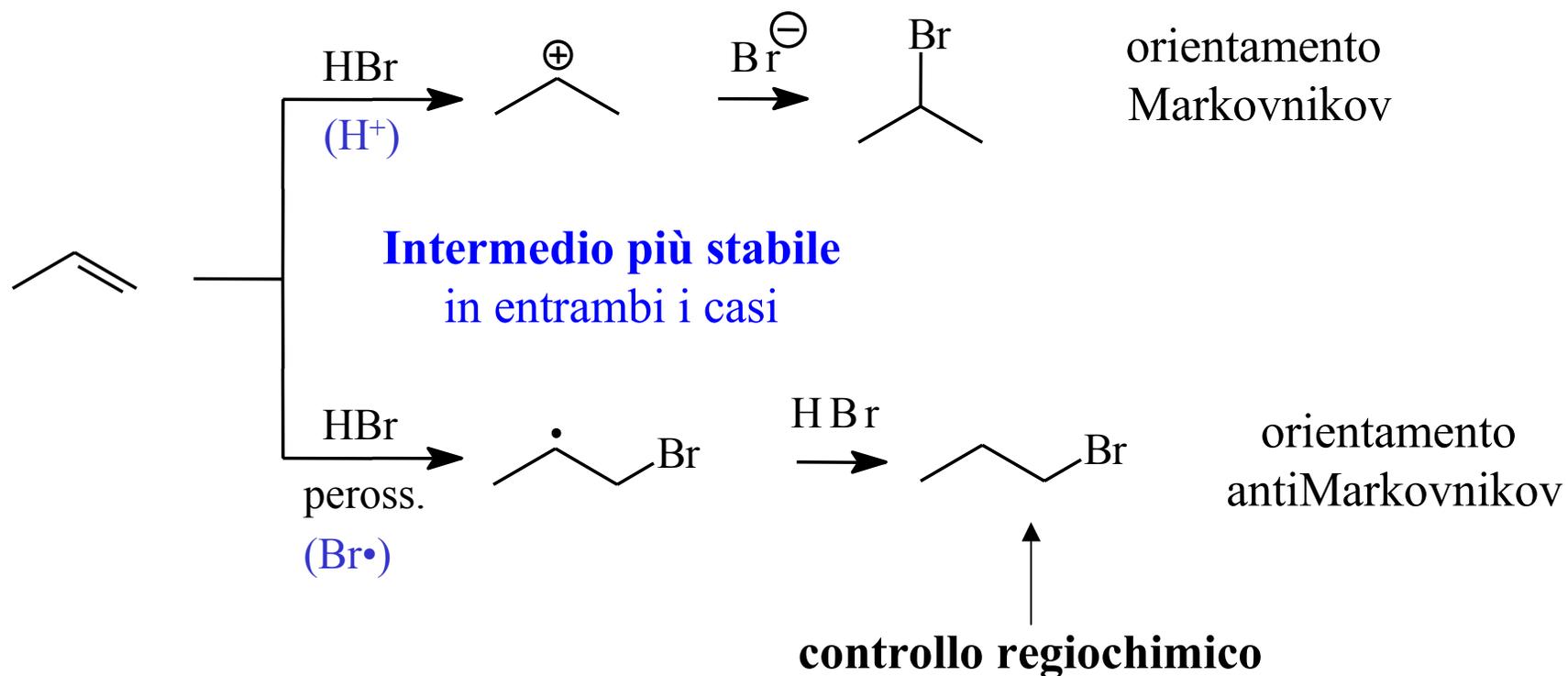


La reazione procede attraverso
l'intermedio radicalico più stabile

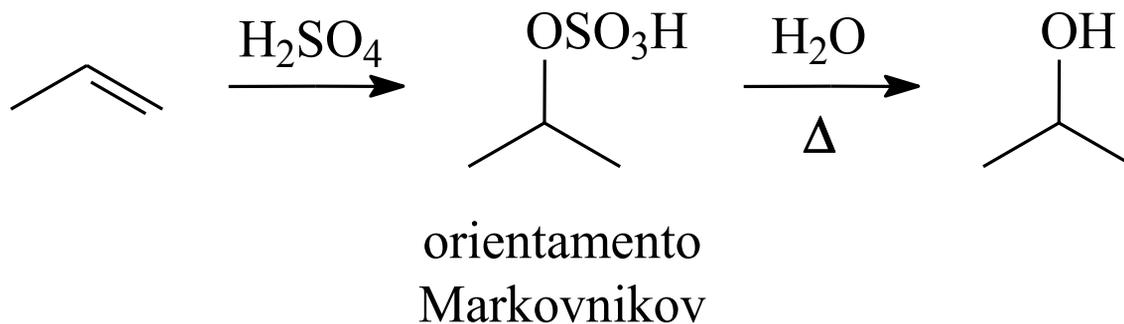
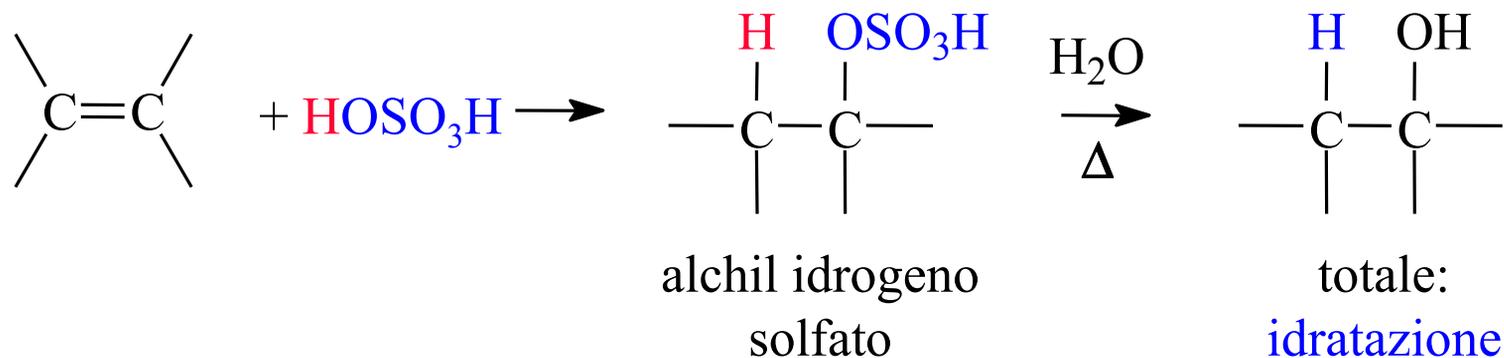
1. Addizione di acidi alogenidrici

IV. Addizione radicalica di HBr

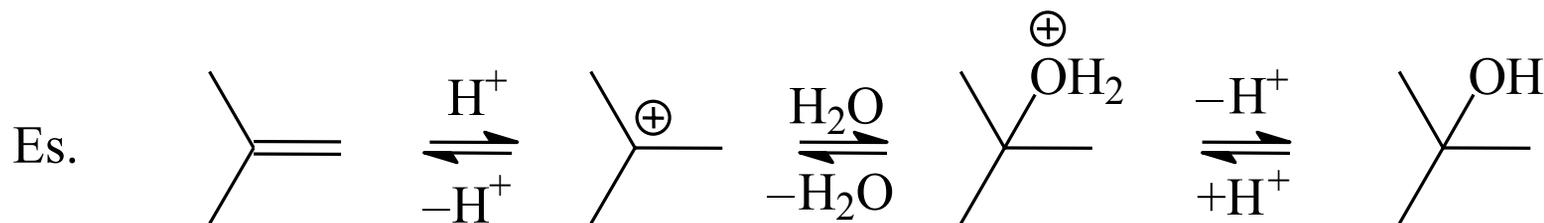
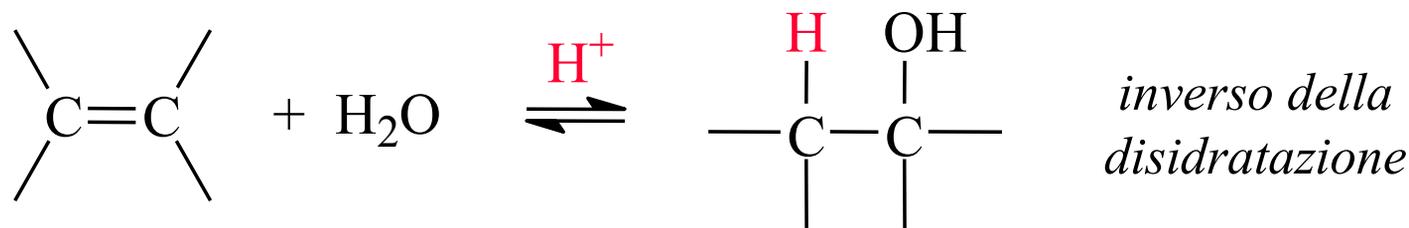
Paragone: addizione di HBr con e senza perossidi



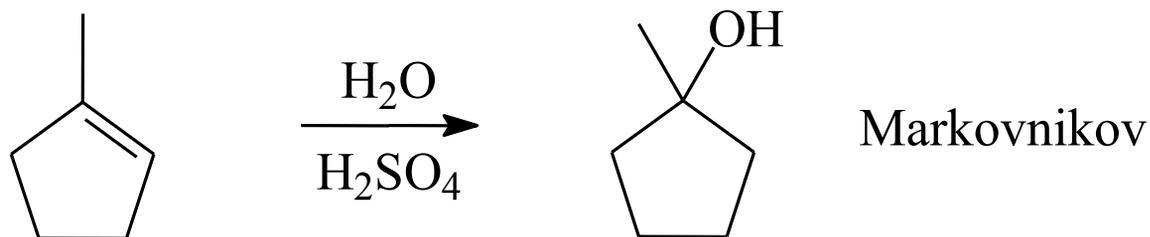
2. Addizione di acido solforico (industriale)



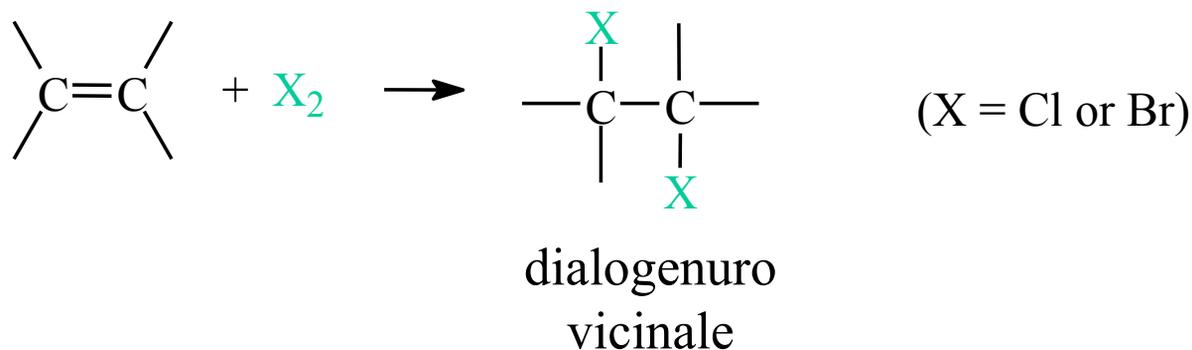
3. Idratazione acido-catalizzata



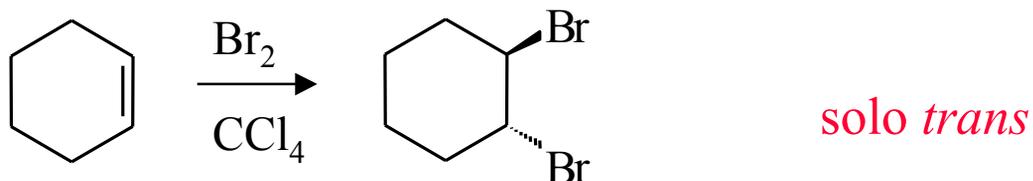
Principio di reversibilità microscopica



4. Addizione di alogeni

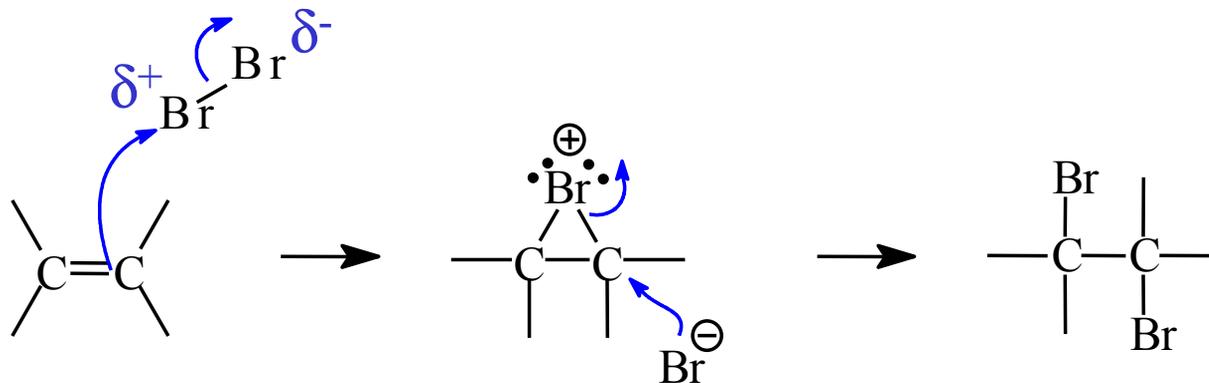


Addizione stereoselettiva *anti*:

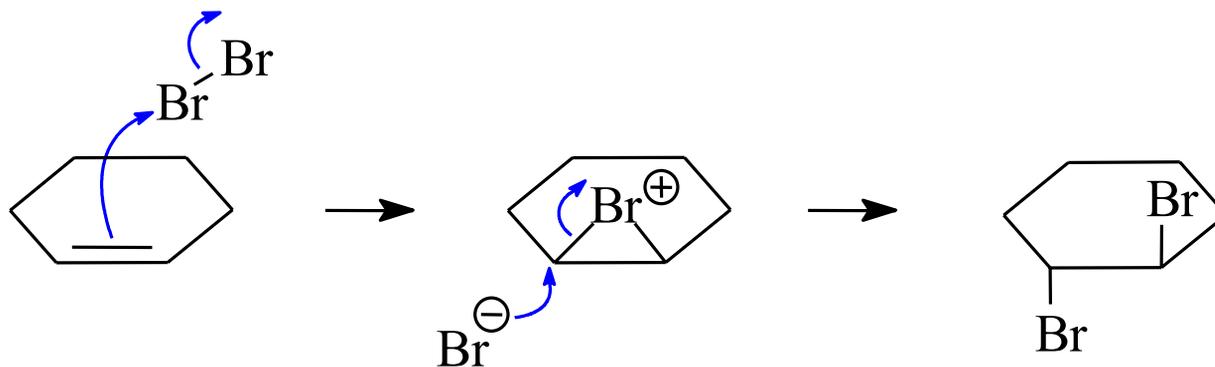


4. Addizione di alogeni

Meccanismo: ioni alonio



ione bromonio

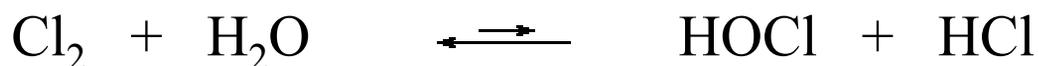


addizione *anti*

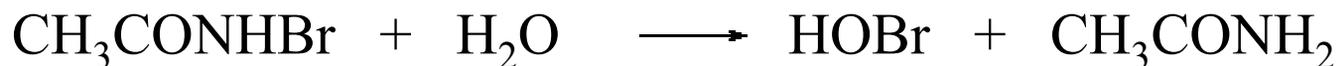
prodotto *trans*

5. Addizione di acidi ipoalosi

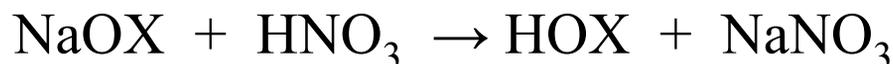
- Cloro acquoso è in equilibrio con *acido ipocloroso* e acido cloridrico, $K_{\text{eq}} \approx 10^{-4}$. La concentrazione di HOCl può essere aumentata aggiungendo AgOH.



- L'acido ipobromoso HOBr viene formato per idrolisi di N-bromoacetammide:

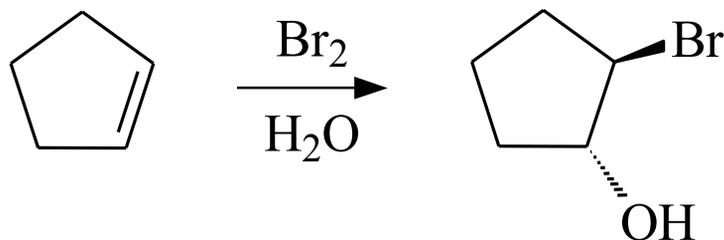
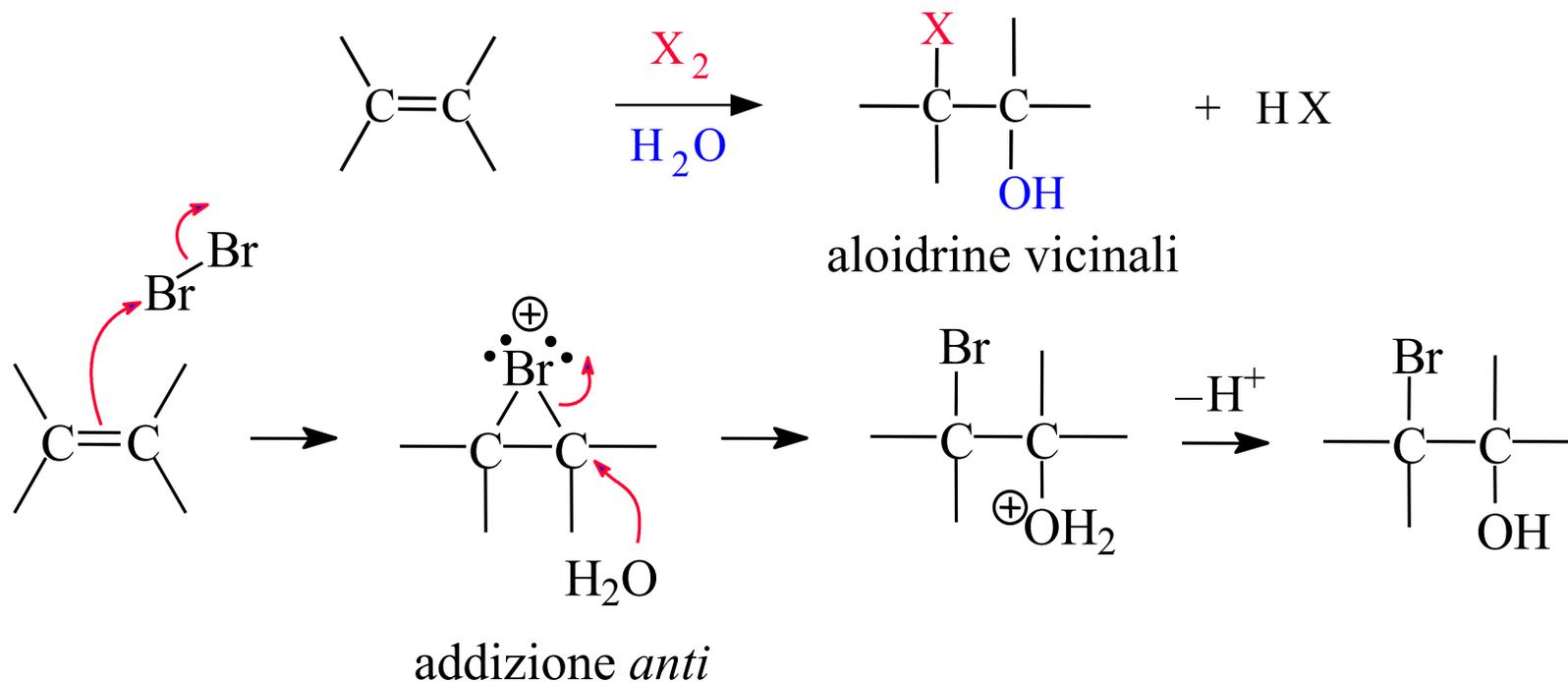


- Entrambi si formano per addizione di acido forte sui rispettivi sali:

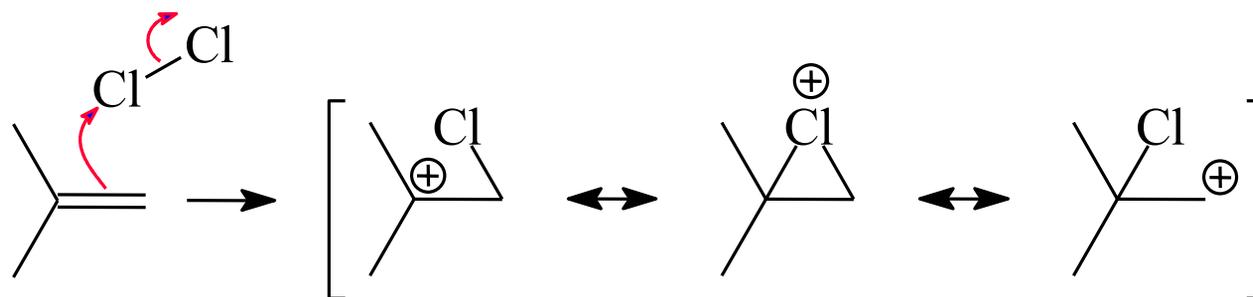
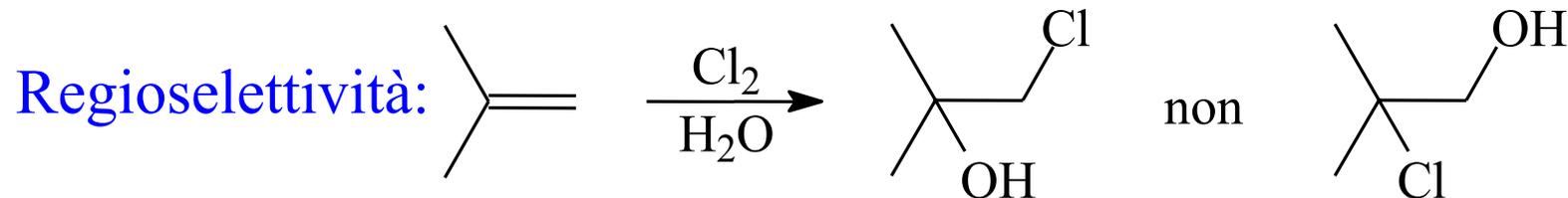


5. Addizione di acidi ipoalosi

Formazione di aloidrine



5. Addizione di acidi ipoalosi

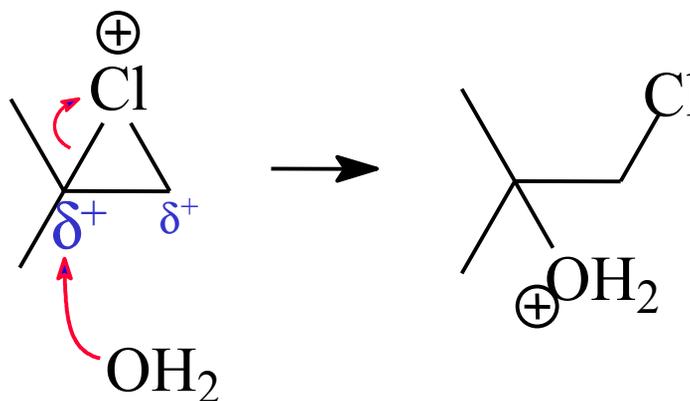


maggiore
contribuente
del catione 1°

forma
contribuente
maggiore

5. Addizione di acidi ipoalosi

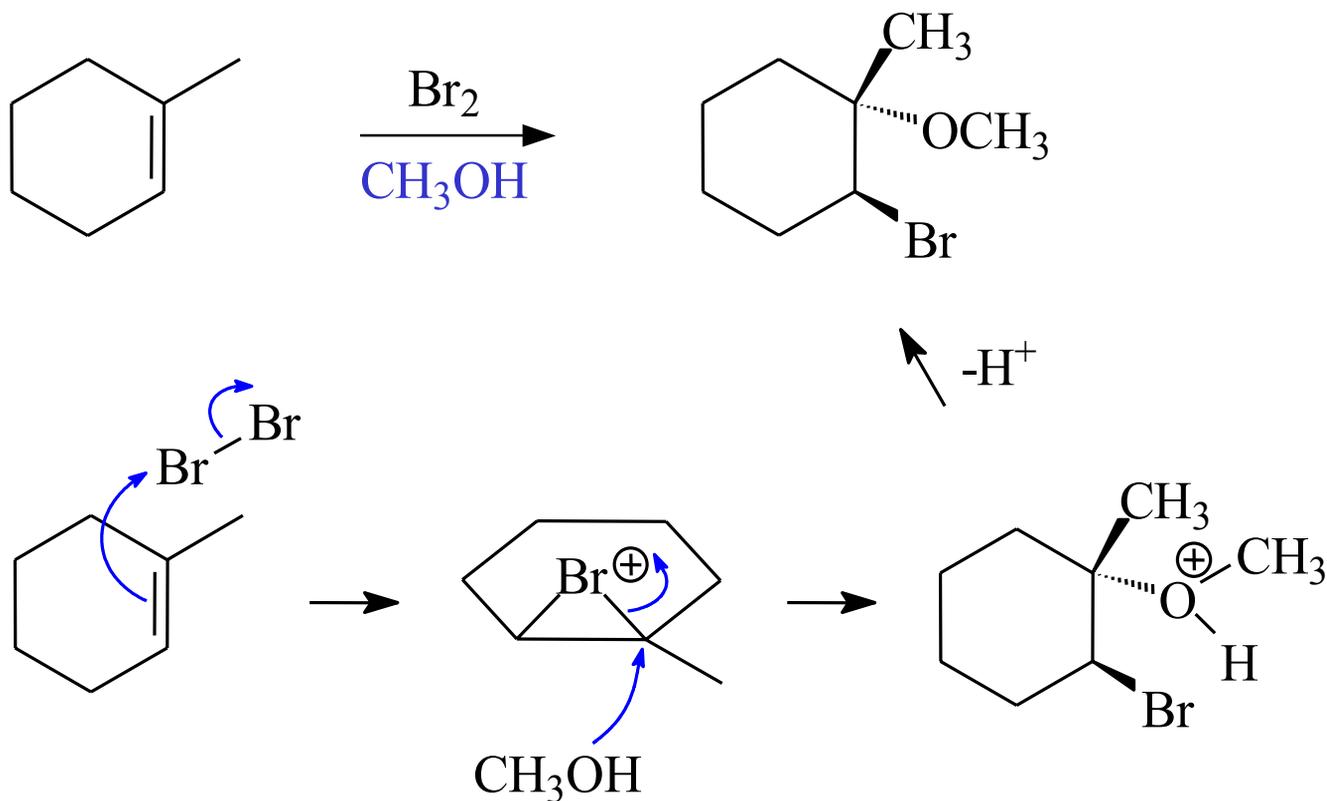
ibrido di risonanza:



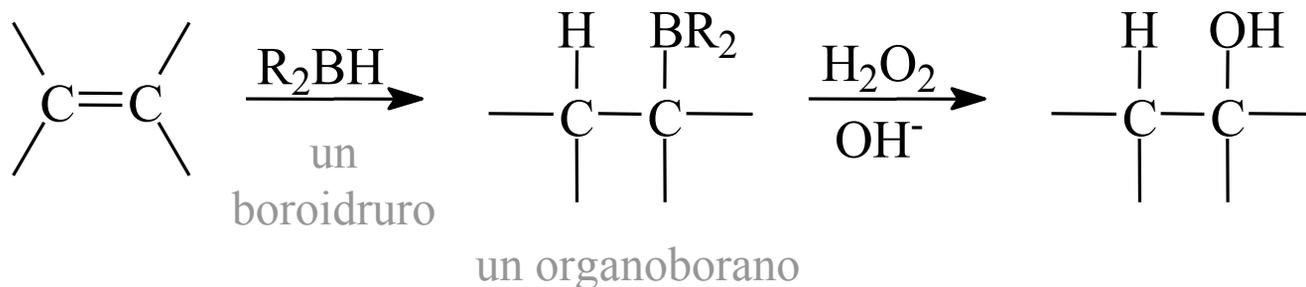
Il C più sostituito porta maggiore carica δ^+ ,
ha maggiore attrazione per il nucleofilo

5. Formazione di eteri

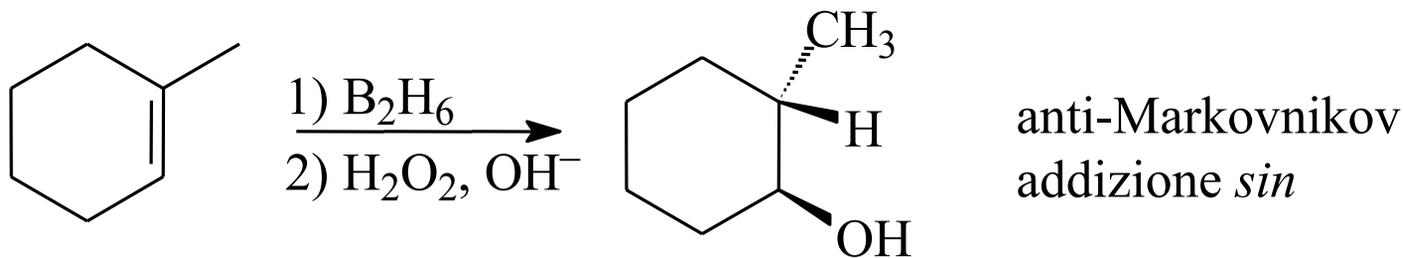
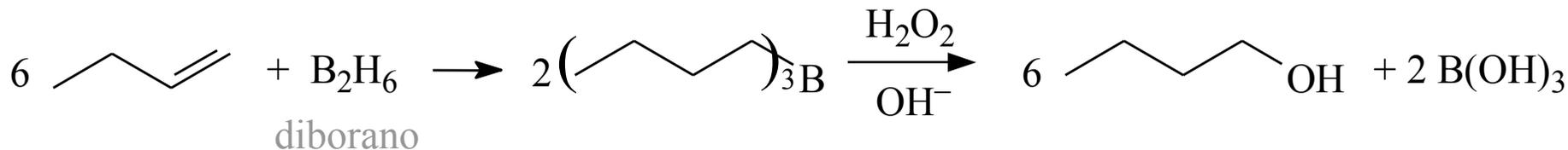
Altri nucleofili:



6. Idroborazione-ossidazione

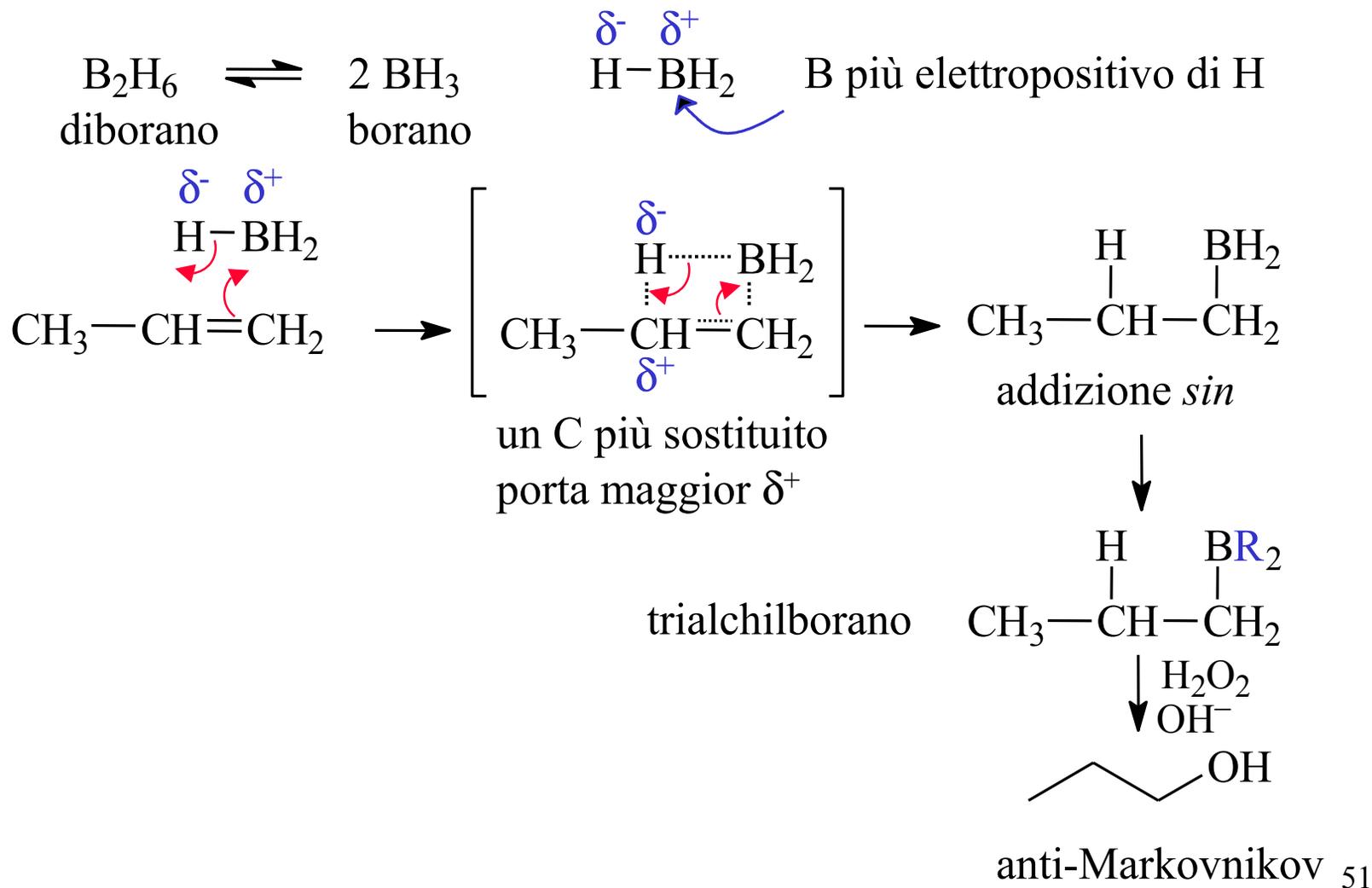


- orientamento anti-Markovnikov
- addizione stereoselettiva *sin*
- nessun riarrangiamento



6. Idroborazione-ossidazione

Meccanismo:

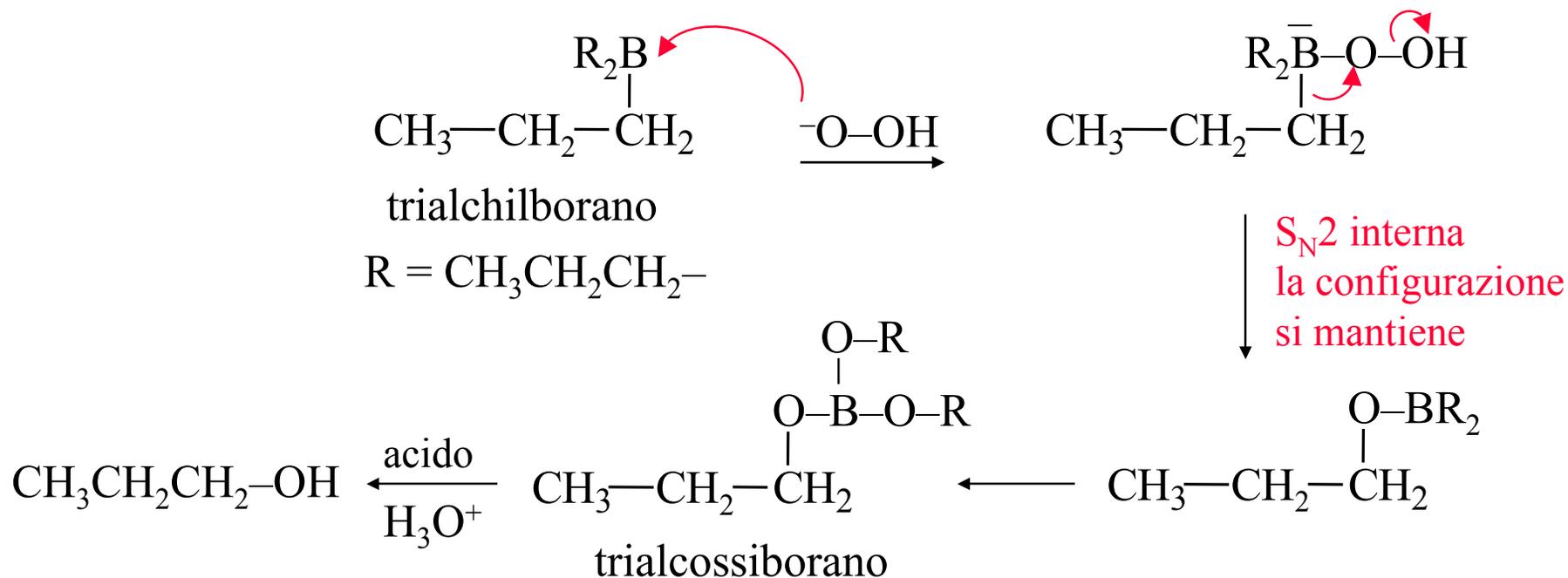


6. Idroborazione-ossidazione

Meccanismo:

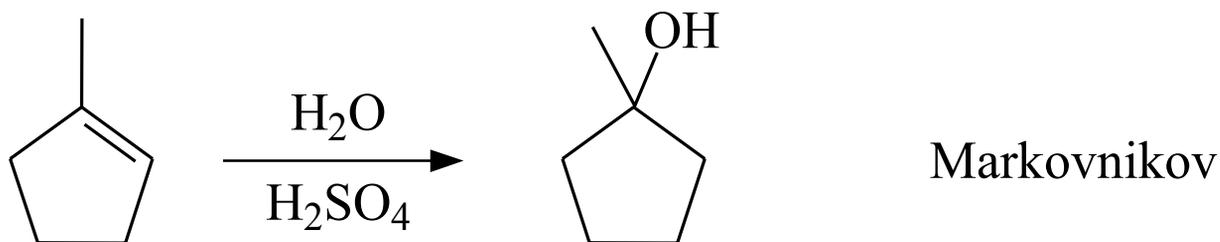


ione
idroperossido

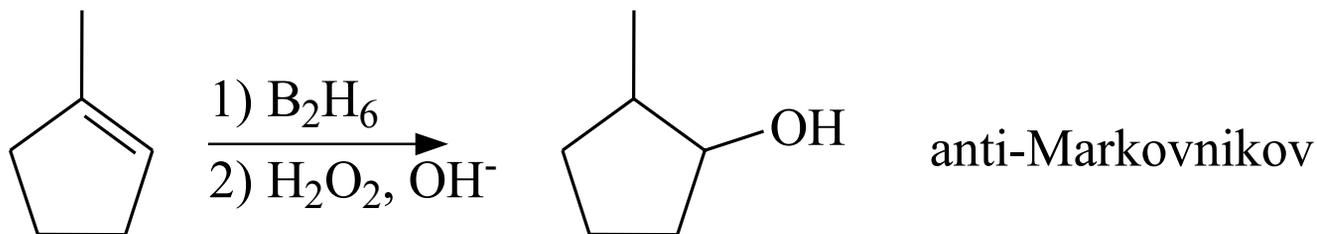


6. Idroborazione-ossidazione

Controllo regiochimico:



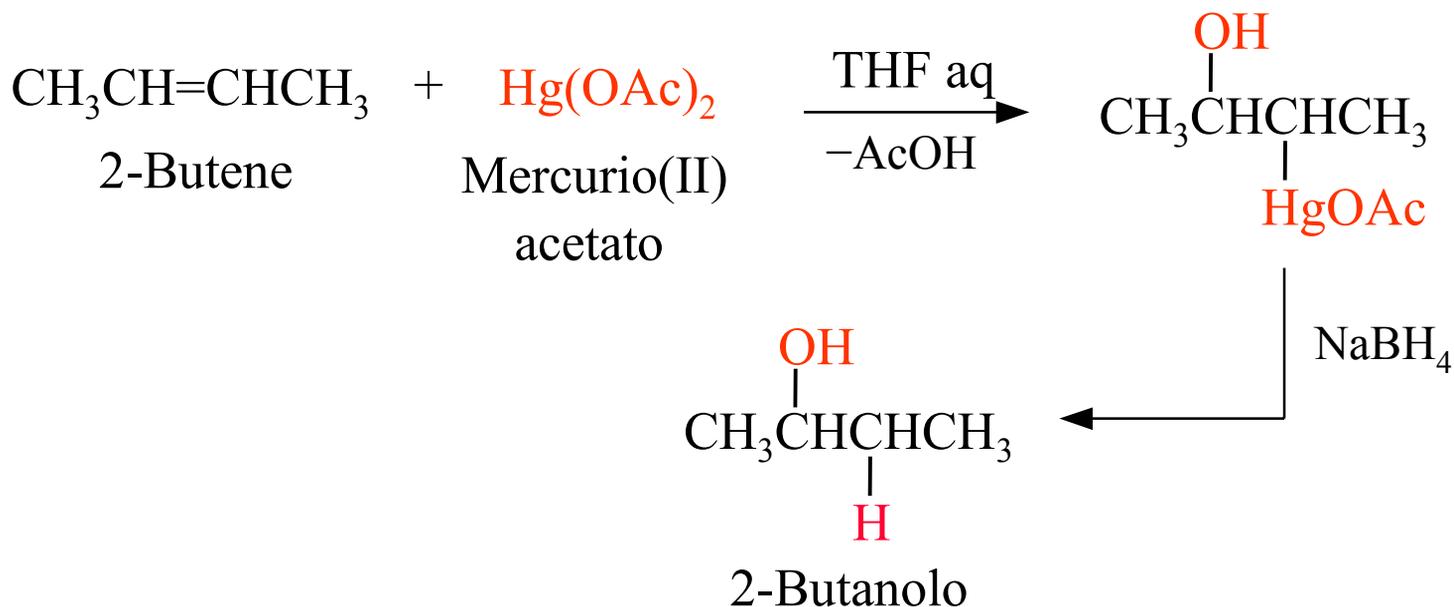
Markovnikov



anti-Markovnikov

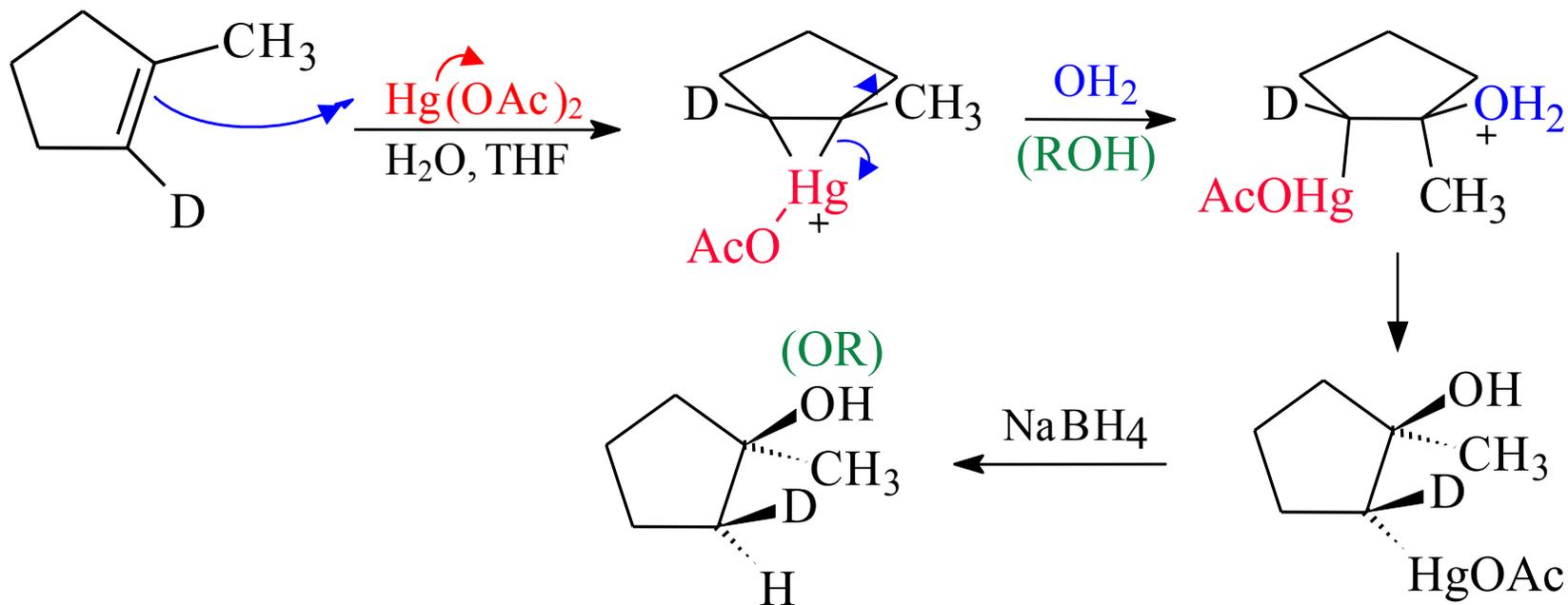
7. Ossimercuriazione/Riduzione

- L'alchene trattato con acetato di mercurio(II) in THF.
- Ha luogo una rapida addizione elettrofila con formazione di un intermedio organomercurio.
- Il trattamento con sodio boroidruro NaBH_4 dà l'alcool.



7. Ossimercuriazione/Riduzione

Meccanismo

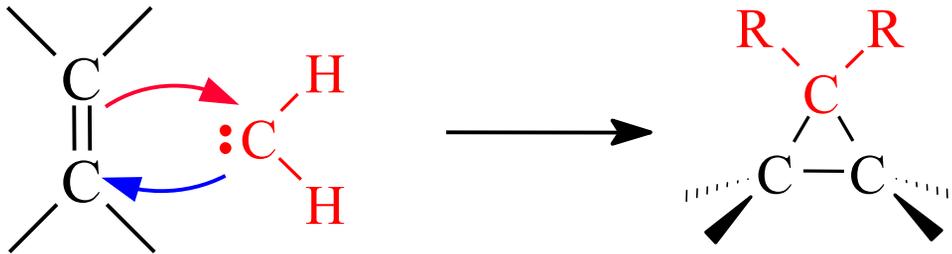
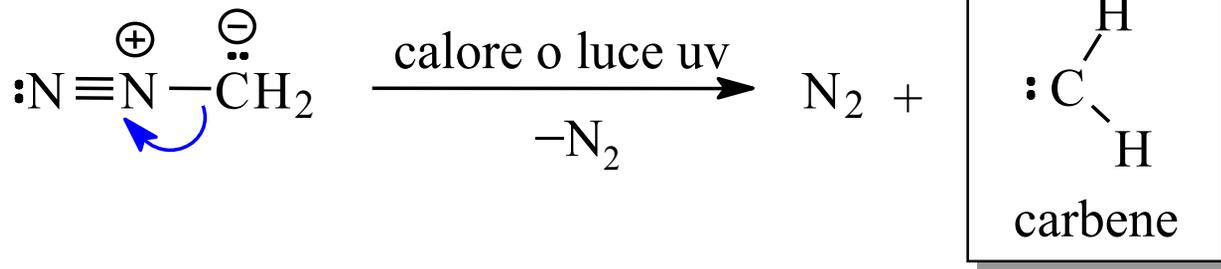
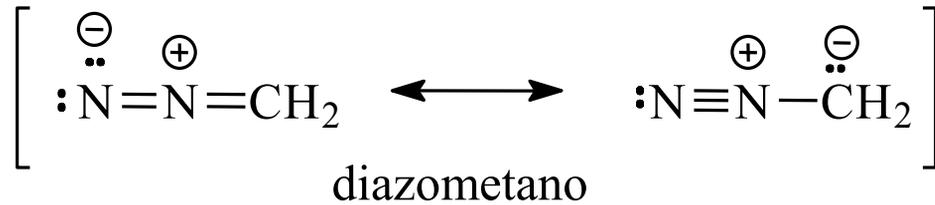


- L'acqua si avvicina allo ione mercurinico dal lato opposto (addizione **anti**).
- L'acqua si addiziona al carbonio più sostituito per dare il prodotto Markovnikov.

8. Addizione di Carbeni

- Inserzione di un gruppo $-\text{CH}_2-$ in un doppio legame per produrre un ciclopropano.
- Tre metodi:
 - Diazometano
 - Reazione di Simmons-Smith: metilene ioduro e $\text{Zn}(\text{Cu})$
 - α -Eliminazione

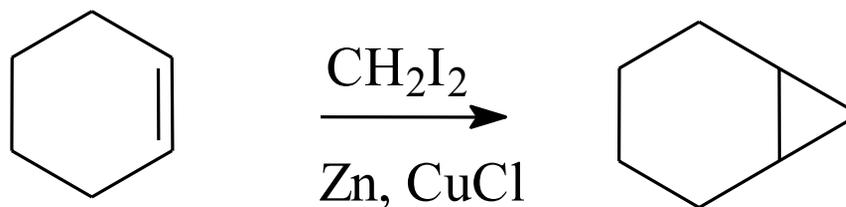
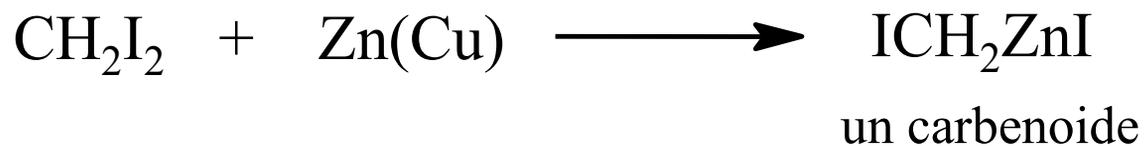
Diazometano



stereochimica|

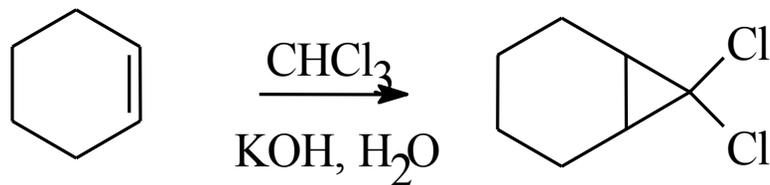
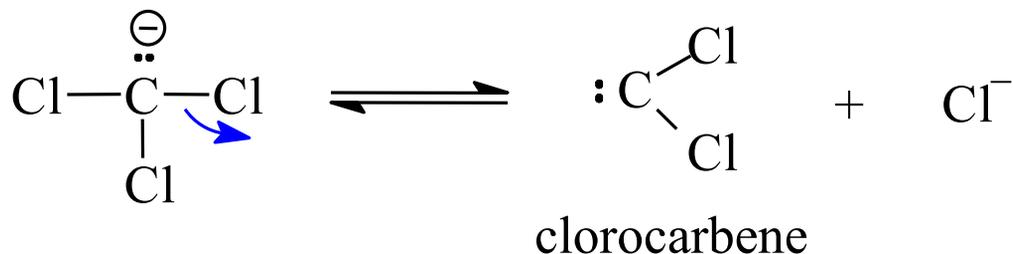
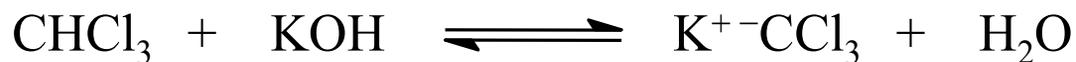
Reazione di Simmons-Smith

- Metodo migliore per preparare i ciclopropani



Clorocarbeni

- Un aloformio reagisce con una base.
- H e X eliminati dallo stesso carbonio: α -eliminazione.
- Si forma un clorocarbene.

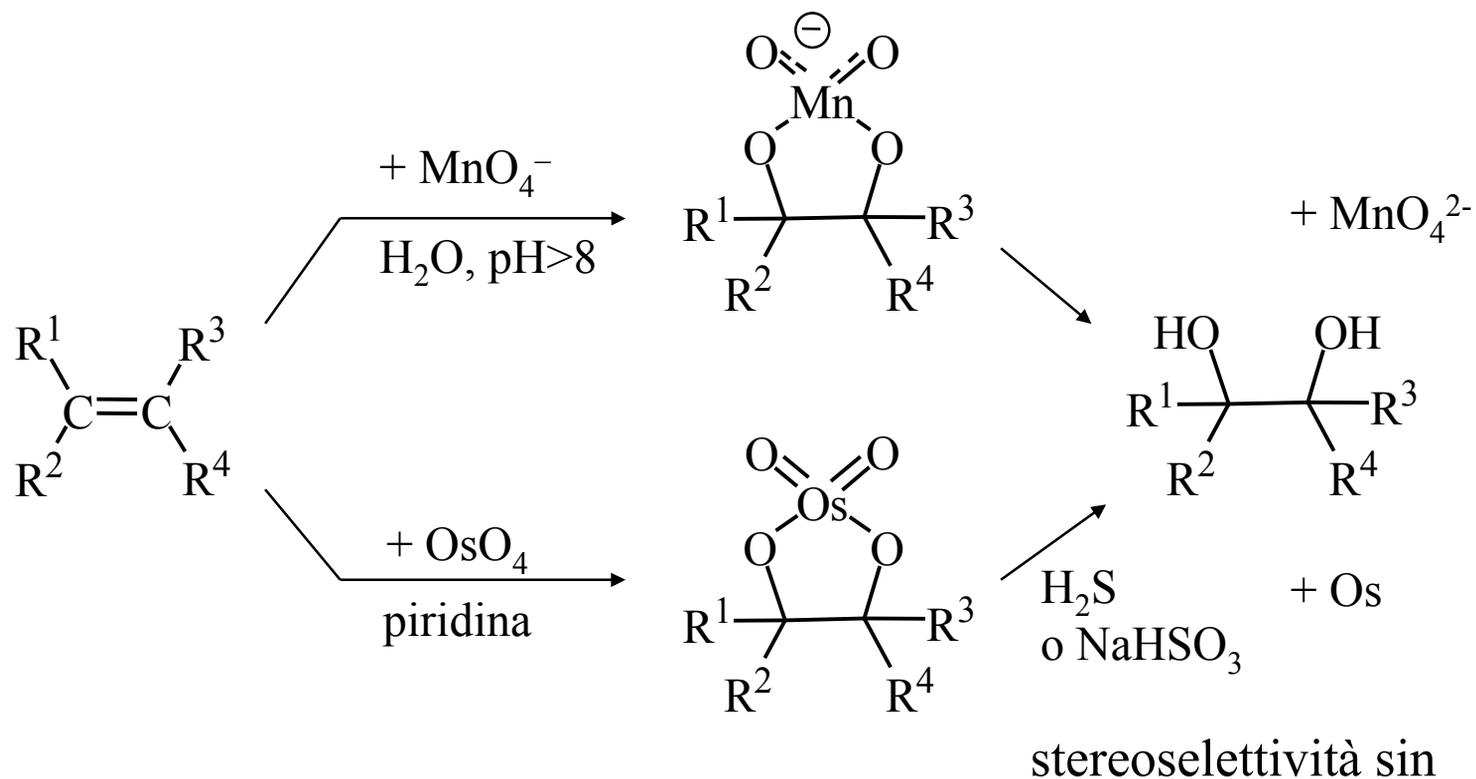


A. Ossidazioni

1. Idrossilazione

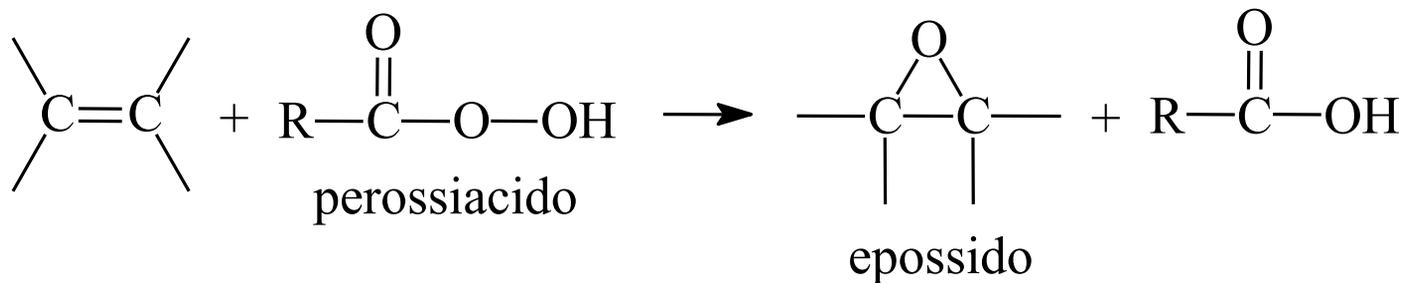
Si formano glicoli sin:

Con KMnO_4 in ambiente basico o con OsO_4 :

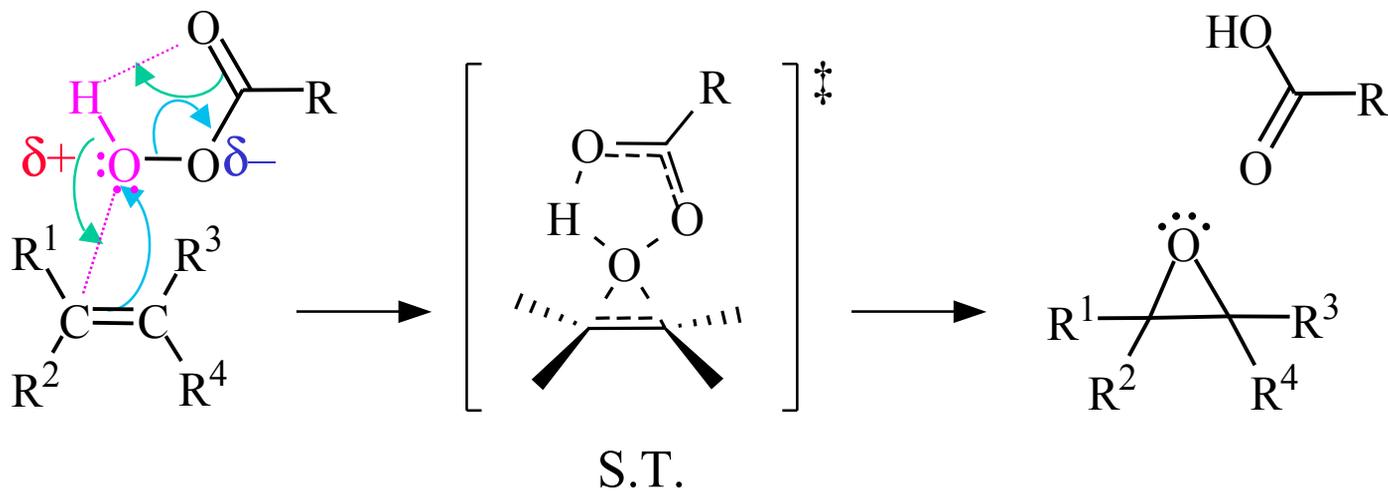


A. Ossidazioni

2. Epossidazione



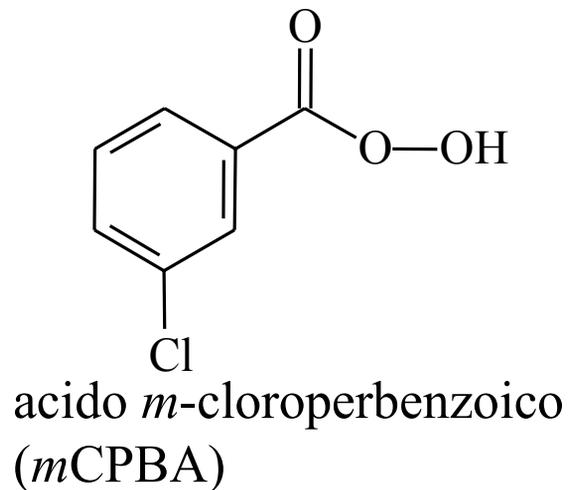
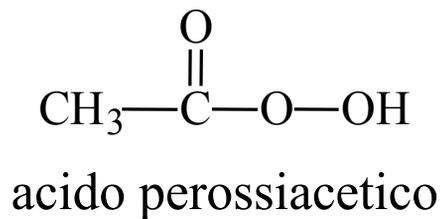
Meccanismo:



A. Ossidazioni

2. Epossidazione

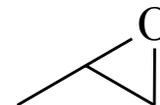
Perossidi



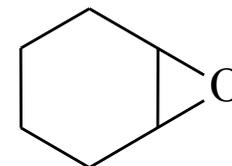
Nomenclatura:



epossietano (etilene ossido)



1,2-eossipropano (propilene ossido)

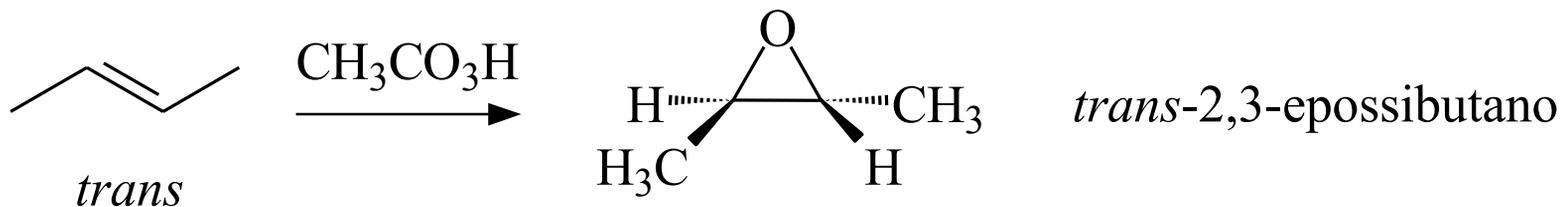
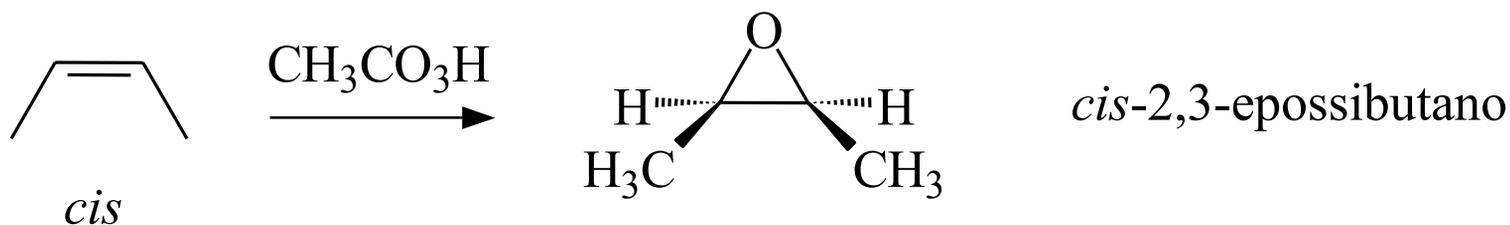


1,2-eossicicloesano (cicloesene ossido)

A. Ossidazioni

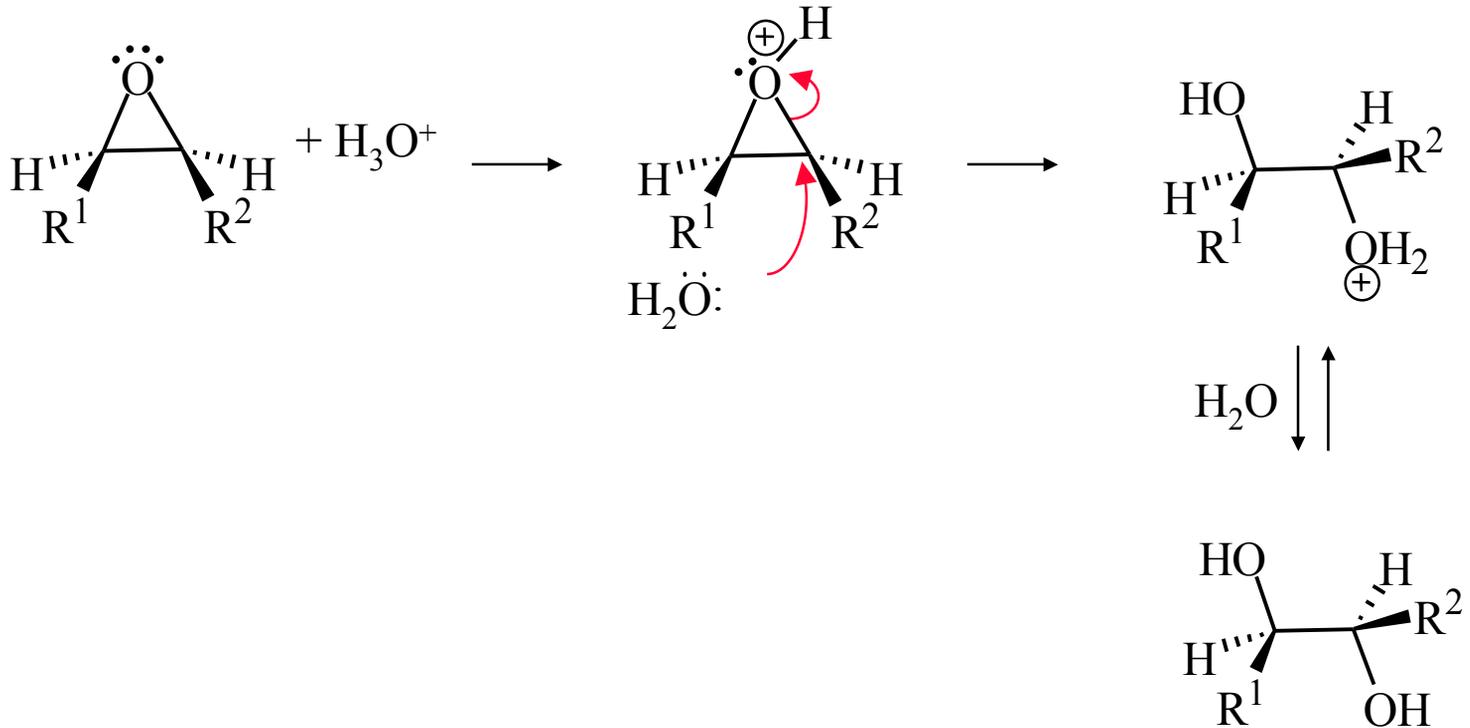
2. Epossidazione

Addizione stereospecifica *sin*:



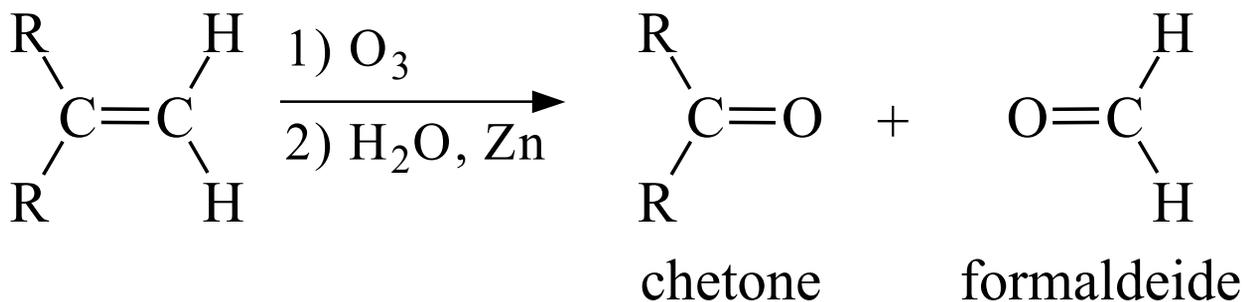
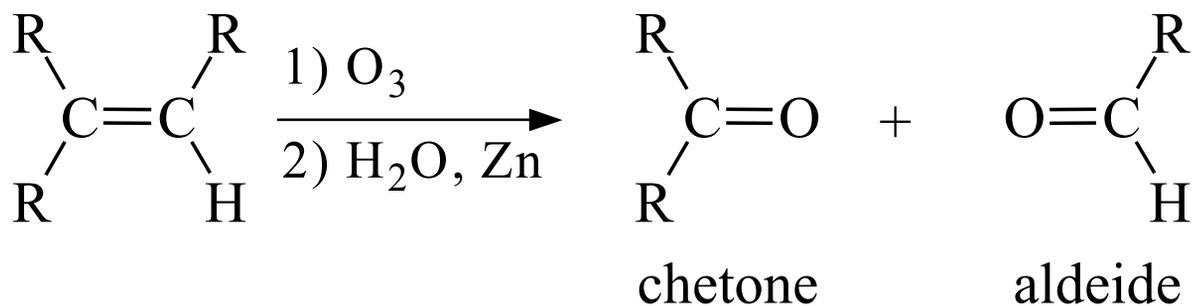
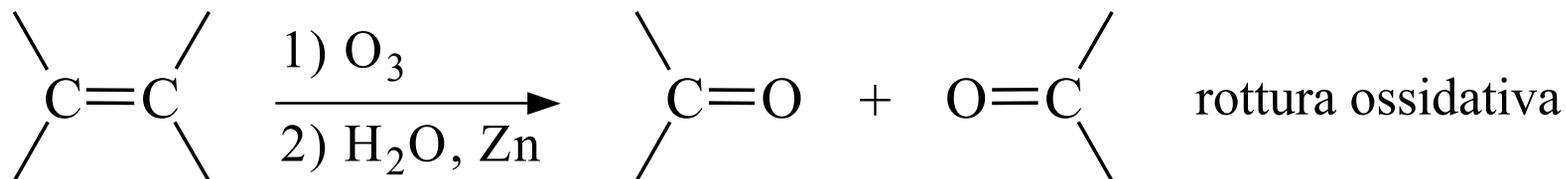
Sintesi glicoli anti

Apertura degli epossidi in ambiente acido acquoso



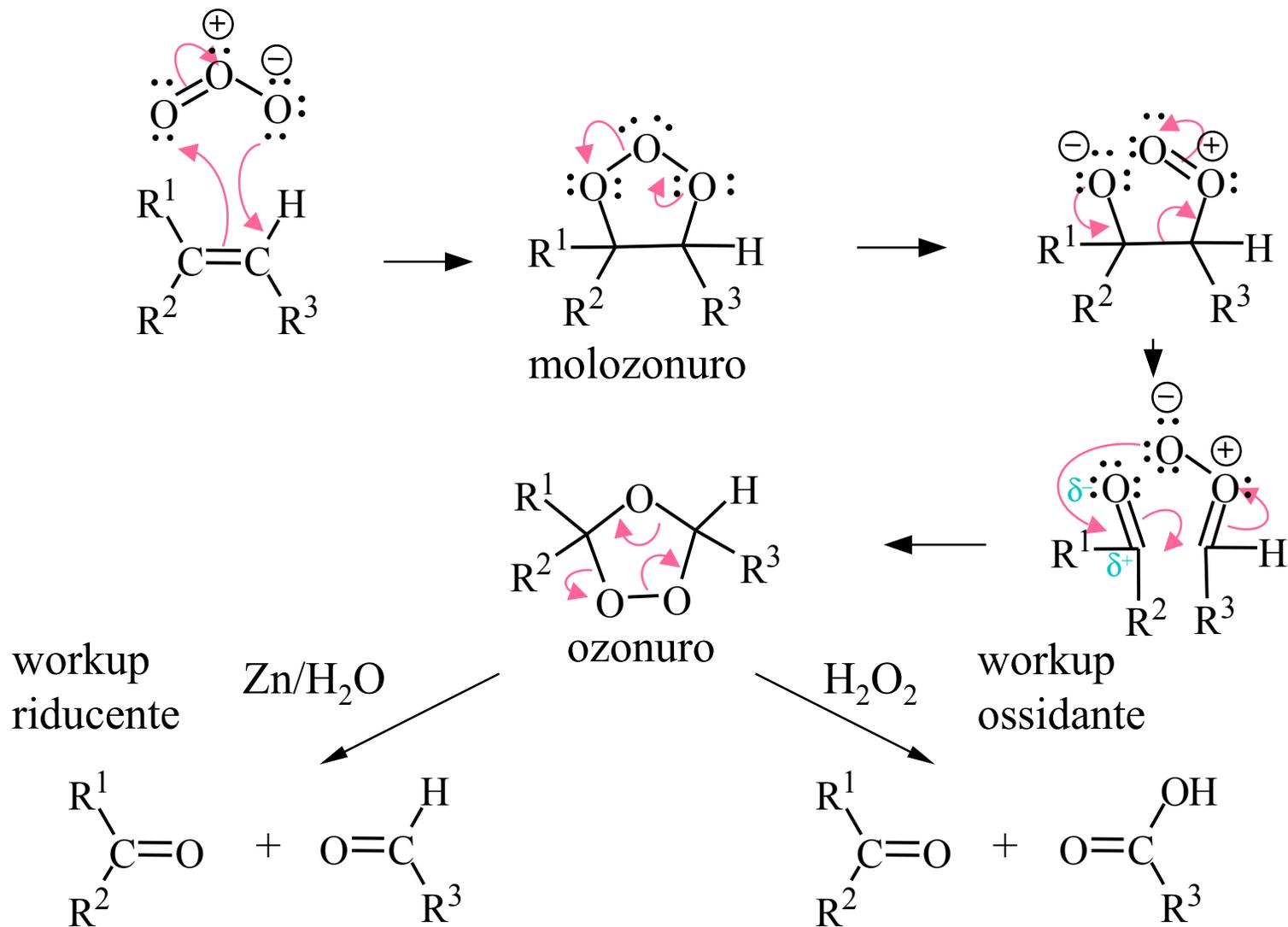
A. Ossidazioni

3. Ozonolisi



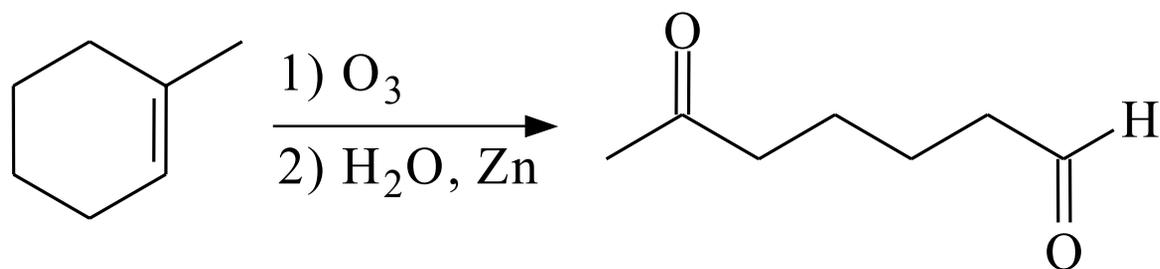
A. Ossidazioni

3. Ozonolisi: Meccanismo

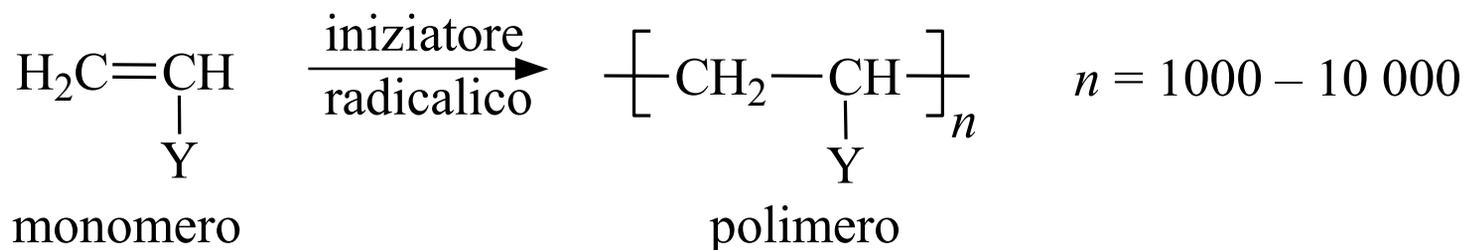


A. Ossidazioni

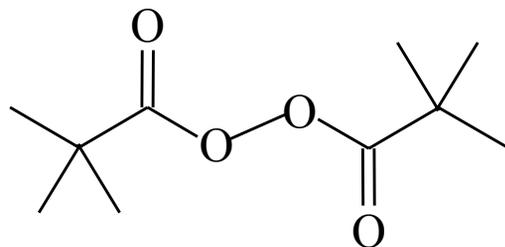
3. Ozonolisi: Sintesi



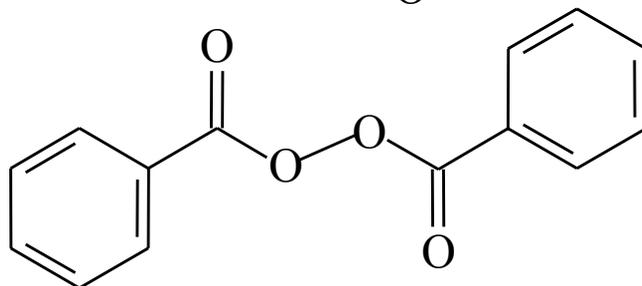
B. Polimerizzazione



iniziatori radicalici: O_2

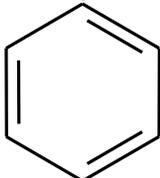


dipivaloil perossido



dibenzoil perossido

B. Polimerizzazione

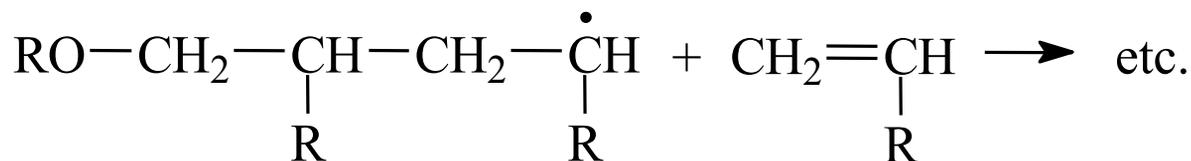
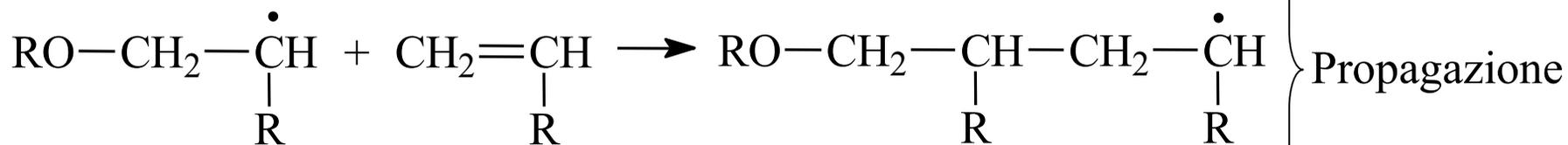
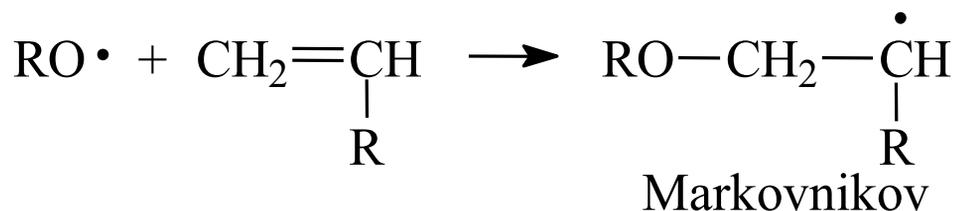
monomero	polimero	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ etilene	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	polietilene
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ propilene	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	polipropilene
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ vinil cloruro	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	poli(vinil cloruro) (PVC)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}$ stirene	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ 	polistirene

B. Polimerizzazione

monomero	polimero	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ vinilidene cloruro	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$	Poli(vinilidene cloruro) (“Saran A”)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$ acrilonitrile	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	Poliacrilonitrile (PAN, “Orlon”, Acrilan)
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ tetrafluoroetilene	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	Politetrafluoroetilene (PTFE, “Teflon”)

B. Polimerizzazione

Polimerizzazione radicalica a catena:



polimerizzazione “testa-coda”