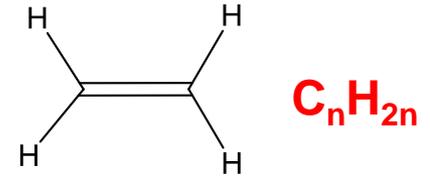


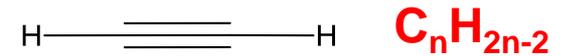
# ALCHENI

## Idrocarburi Insaturi

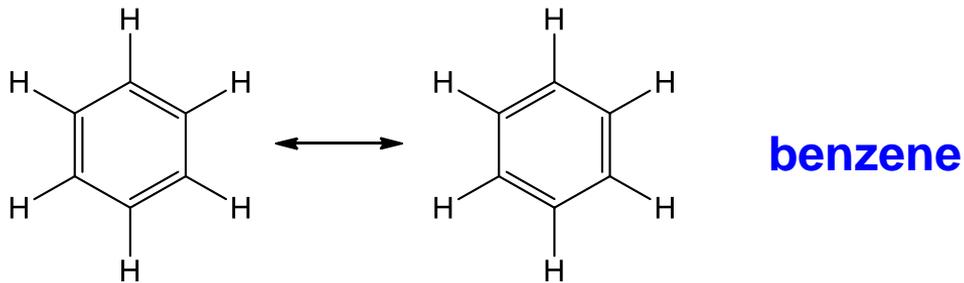
Alcheni: uno o più  $C=C$  es. **etene (etilene)**



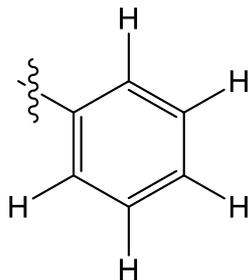
Alchini: uno o più  $C\equiv C$  es. **etino (acetilene)**



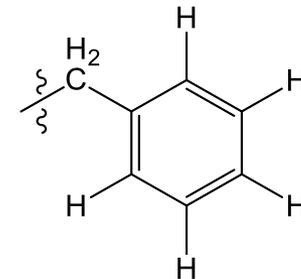
Areni: ciclo che contiene più doppi legami tra loro coniugati ( $4n+2 e^- \pi$ )



**$-C_6H_5$ , -Ph  
fenile**



**$-CH_2C_6H_5$ ,  
-Bn  
benzile**



# Approccio allo studio sistematico dei gruppi funzionali

1 - Aspetti strutturali

2 – Proprietà fisiche (Interazioni intermolecolari)

3 – Nomenclatura

4 – Reattività

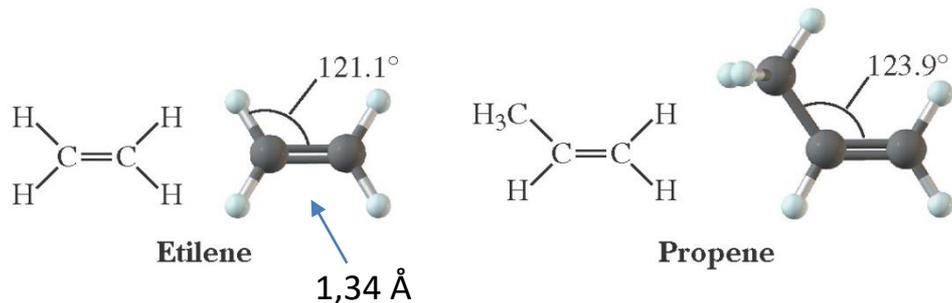
Aspetti termodinamici ( $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ )

Aspetti cinetici (meccanismi)

5 – Eventuali reazioni redox

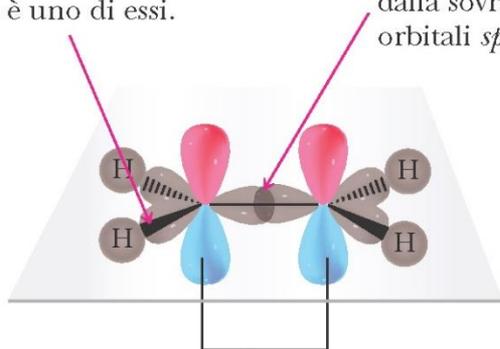
6 – Approcci sintetici al gruppo funzionale (anche al termine del corso)

# Struttura degli alcheni: Legame $\pi$ vale 63 kcal/mol ( $\sigma$ C-C 80-85 kcal/mol)



Quattro legami  $\sigma$  C—H si formano dalla sovrapposizione di orbitali  $sp^2$  di C e  $1s$  di H. Questo è uno di essi.

Un legame  $\sigma$  C—C si forma dalla sovrapposizione di due orbitali  $sp^2$ .



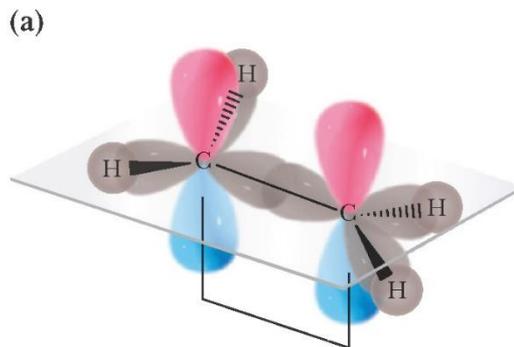
Dalla sovrapposizione di questi due orbitali  $2p$  si forma un legame  $\pi$ .

## Grado o numero di insaturazione

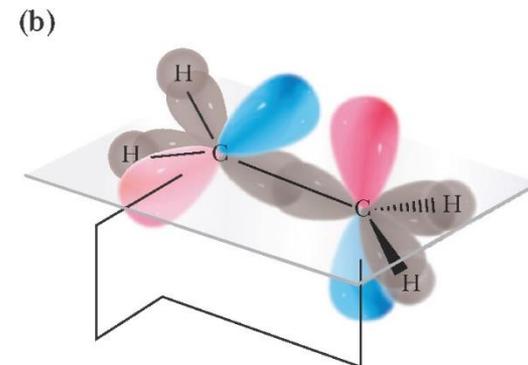
$$\text{Indice di insaturazione} = \frac{(H_{\text{riferimento}} - H_{\text{molecola}})}{2}$$

$H_{\text{riferimento}}$ : gli idrogeni che avrebbe il corrispondente alcano aciclico

## Rotazione impedita attorno al legame $\pi$



Orbitali allineati.  
Una buona sovrapposizione genera un legame  $\pi$ .

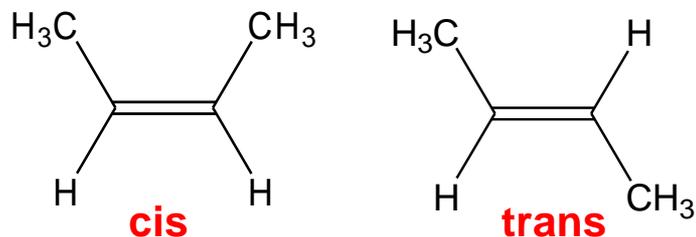


Angolo diedro di  $90^\circ$ ,  
nessuna sovrapposizione,  
nessun legame  $\pi$ .

# Isomeria Cis-Trans

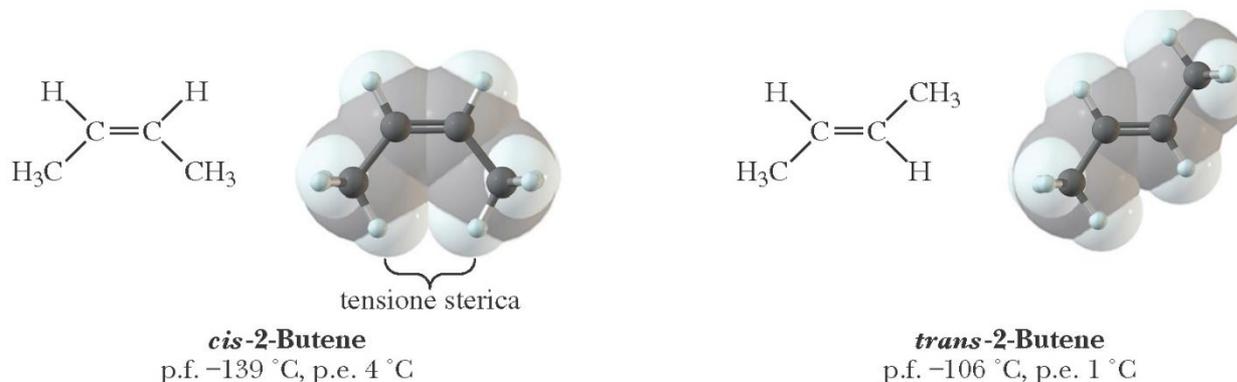
In presenza di doppi legami C=C si può avere **isomeria geometrica cis-trans**

es. **2-butene**



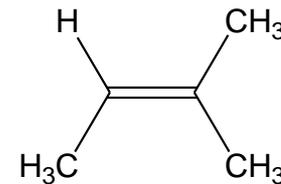
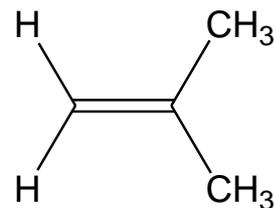
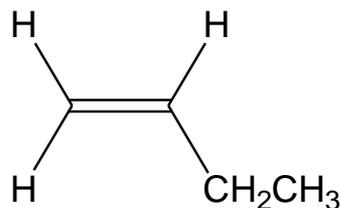
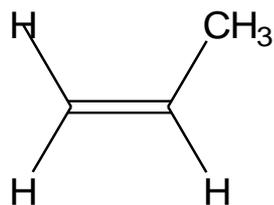
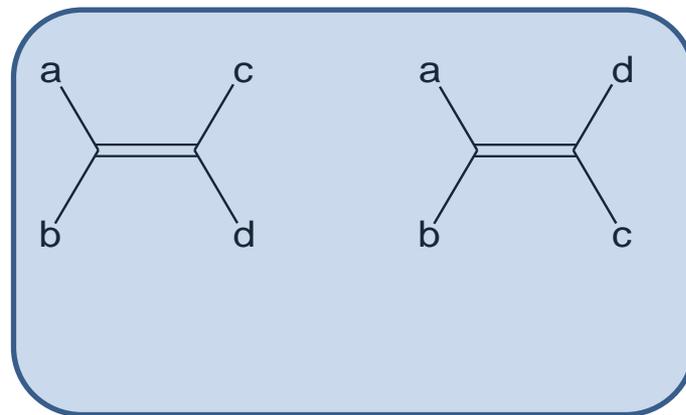
Legame  $\pi$  vale  $\sim 63$  kcal/mol

Quindi **NON** c'è equilibrio tra le due forme (l'altissima barriera energetica ne impedisce l'interconversione)

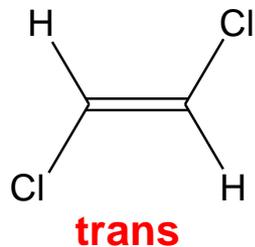
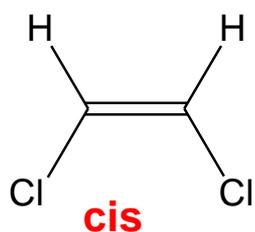


Sono **STEREoisomeri**: in particolare sono **diastereoisomeri** ovvero stereoisomeri che **NON** sono immagini speculari

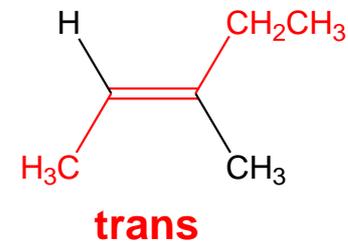
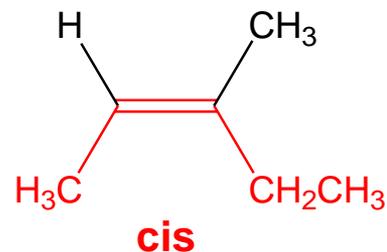
Questo tipo di stereoisomeria si verifica  
**se e solo se  $a \neq b$  e  $c \neq d$**



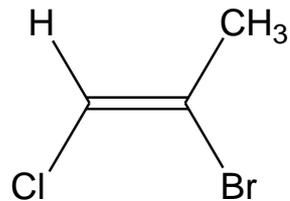
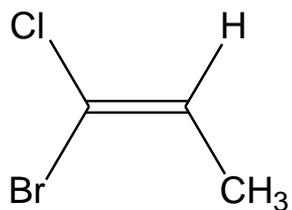
**NO  
isomeria**



Osservando due  
sostituenti uguali



Osservando la catena  
di atomi di C principale

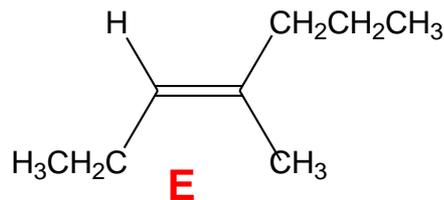
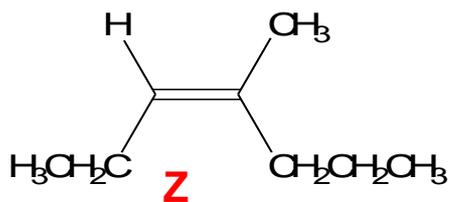
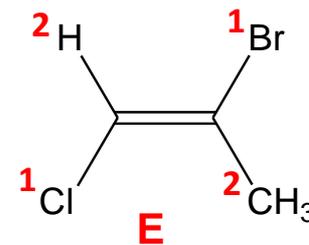
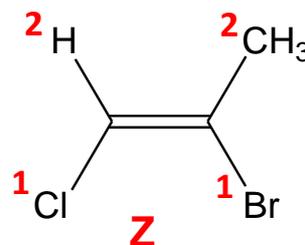
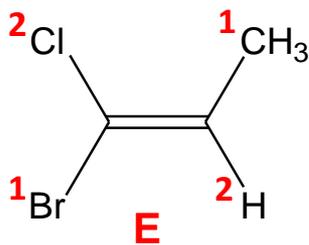
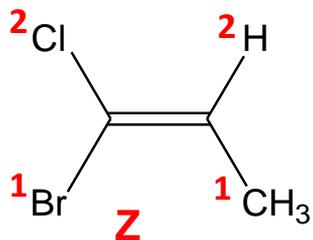


In questi casi, tutti i gruppi sono diversi, non ci sono catene alchiliche....

## Sistema E-Z (Entgegen – Zusammen)

Usa le regole **CIP** R/S per la priorità dei gruppi.

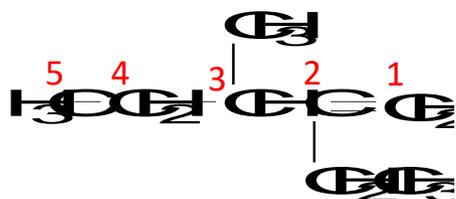
Se gruppi «1» sono da stessa parte -> **Z** (Zusammen = insieme); altrimenti **E** (Entgegen = parti opposte)



# Nomenclatura IUPAC di alcheni

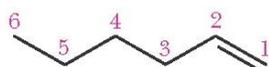
## Alcheni: -en-

Si prende catena di C più lunga che contiene C=C; si numera dall'estremità per cui C=C abbia numero più basso; quindi si inseriscono i sostituenti in ordine alfabetico ognuno col suo numero

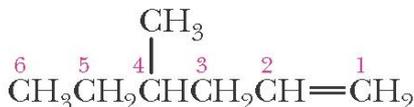


2-etil-3-metil-1-pentene

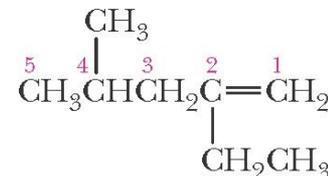
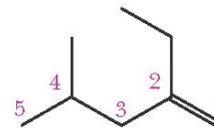
NB se non ci fosse il C=C sarebbe un esano!



1-Esene

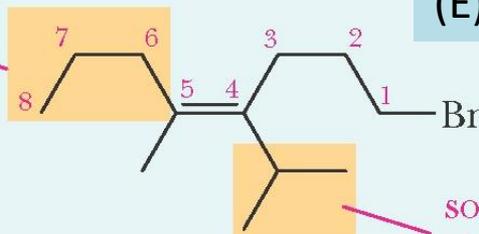


4-Metil-1-esene



2-Etil-4-metil-1-pentene

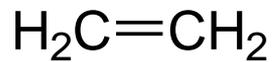
sostituente a priorità più alta sul carbonio 5



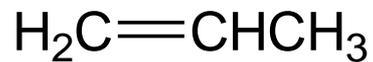
(E)-1-bromo-4-isopropil-5-metil-4-ottene

sostituente a priorità più alta sul carbonio 4

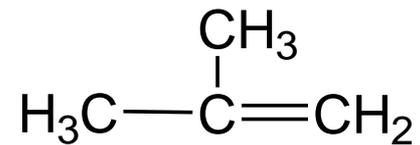
**Nomi Comuni**  
**Nomi IUPAC**



**etilene**  
**etene**

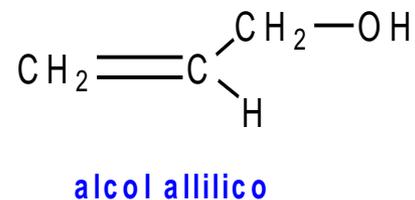
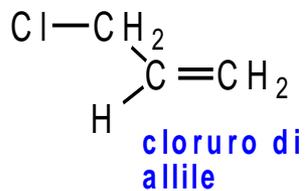
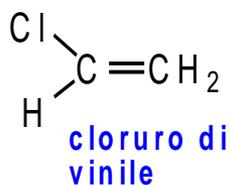
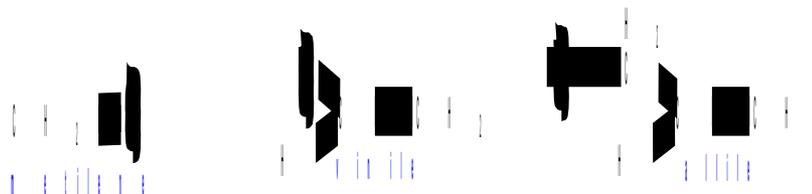


**propilene**  
**propene**



**isobutene**  
**2-metilpropene**

**Residui importanti**



# Alcheni - $C_nH_{2n}$ ( $n \geq 2$ )

- Isomerie:
- 1 - di catena (vedi alcani)
  - 2 - posizione del doppio legame nella catena
  - 3 - stereoisomeria

Etene  $C_2H_4$  e propene  $C_3H_6$  - nessun isomero

Butene  $C_4H_8$

Isomeria: Catena lineare o ramificata + posizione + stereoisomeria

Lineare : C1-C2-C3-C4

C=C fra 1-2 (= 3-4) o fra 2-3

--> due isomeri: 1-butene e 2-butene

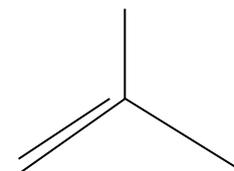
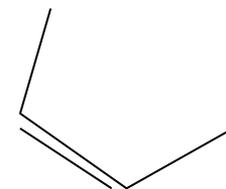
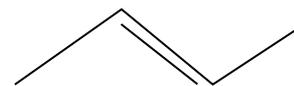
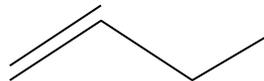
Il 2-butene presenta 2 stereoisomeri (cis e trans)

Ramificata: C1-C2(C4)-C3

C=C fra 1-2 (= 2-3 e 2-4) ->

Un solo alchene 2-metilpropene o isobutene

**Totale:** 4 buteni isomeri



## Esercizio guidato

Scrivere le formule di struttura dei penteni isomeri  $C_5H_{10}$

1 - Partire dai pentani isomeri per impostare l'isomeria di catena

2 - Studiare le possibili isomerie legate ad una diversa posizione del doppio legame nella catena

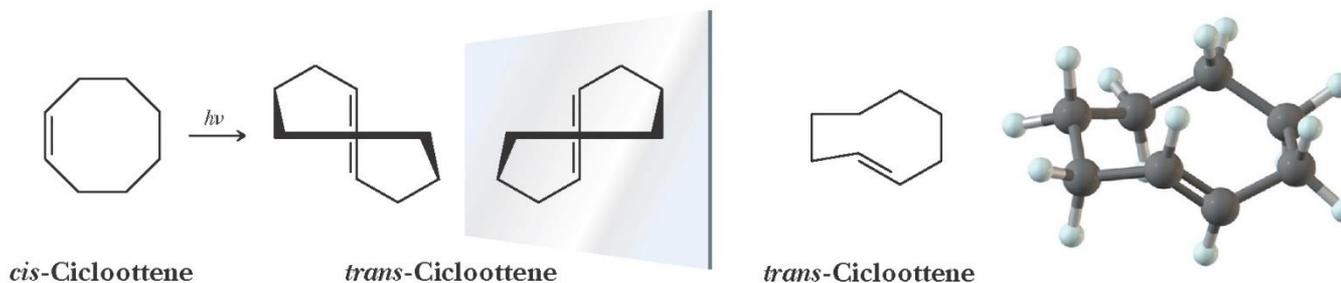
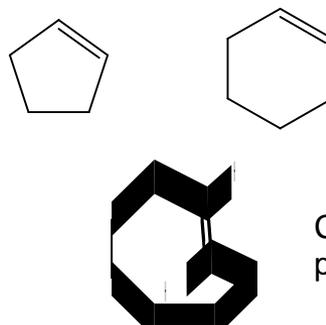
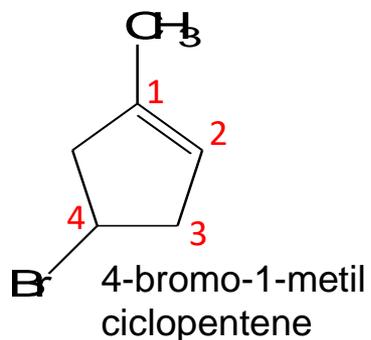
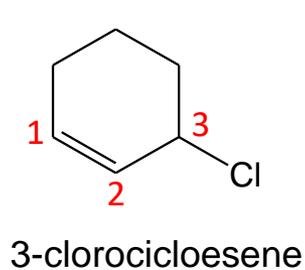
3 - Verificare infine quali di questi alcheni possono presentare stereoisomeria ( Nota Bene: i sostituenti presenti su ciascun C del doppio legame devono essere diversi fra di loro).

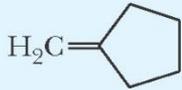
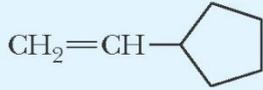
**Totale:** 5 alcheni possibili con uno di essi avente 2 stereoisomeri.

# Cicloalcheni

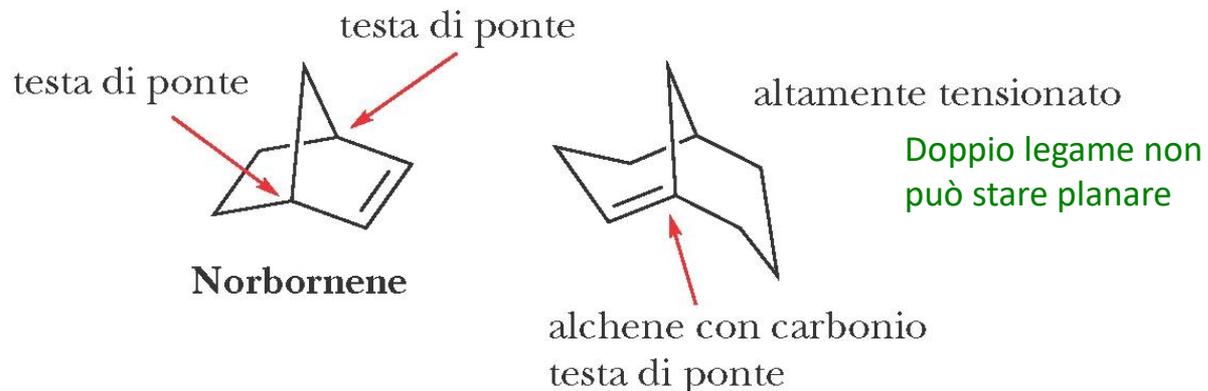
Si assegna la numerazione più bassa al C=C e si mettono sostituenti in ordine alfabetico

Il doppio legame C=C sempre in posizione 1- (quindi inutile indicarlo nel nome)



Gruppo alchenilico	Nome IUPAC	Nome comune	Esempio	Nome IUPAC (nome comune)
$\text{CH}_2=$	Metilidene	Metilene		Metilidenciclopentano (Metilenciclopentano)
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Etenile	Vinile		Etenilciclopentano (Vinilciclopentano)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	2-Propenile	Allile		2-Propenilciclopentano (Allilciclopentano)

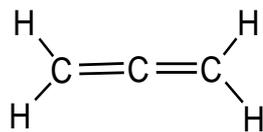
**Macrobiciclico:** due cicli per definire la molecola



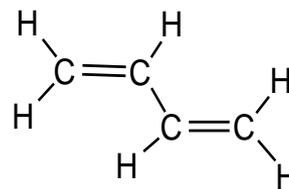
# Dieni, trieni e ... polieni



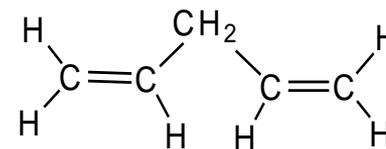
1,3-pentadiene



cumulati



coniugati

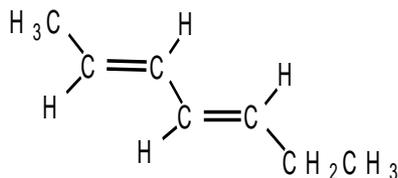


isolati

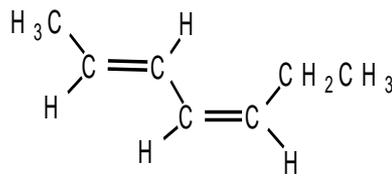
Un solo legami semplice tra i due doppi legami

Se ci sono almeno 2 legami semplici tra i due doppi legami

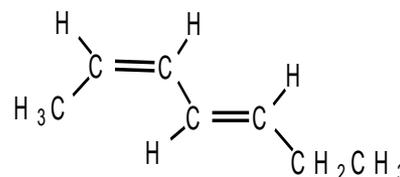
Nei polieni possono esserci fino a  $2^n$  stereoisomeri



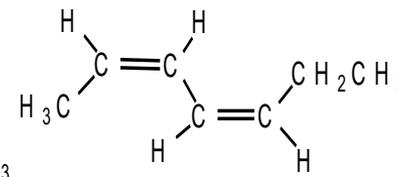
trans,trans-2,4-eptadiene  
(2E,4E)-2,4-eptadiene



trans,cis-2,4-eptadiene  
(2E,4Z)-2,4-eptadiene



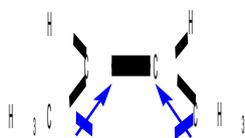
cis,trans-2,4-eptadiene  
(2Z,4E)-2,4-eptadiene



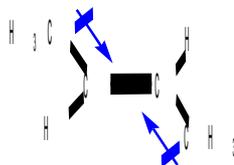
cis,cis-2,4-eptadiene  
(2Z,4Z)-2,4-eptadiene

## Proprietà Fisiche

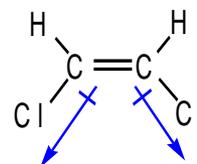
Sono apolari, simili ad alcani, insolubili in acqua. Gli Alcheni trans sono meno polari dei cis, in genere.



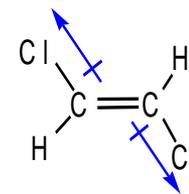
$\mu = \text{piccolo}$   
p.eb.  $+4^\circ\text{C}$   
p.f.  $-139^\circ\text{C}$



$\mu = 0$   
p.eb.  $+1^\circ\text{C}$   
p.f.  $-106^\circ\text{C}$



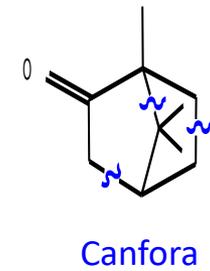
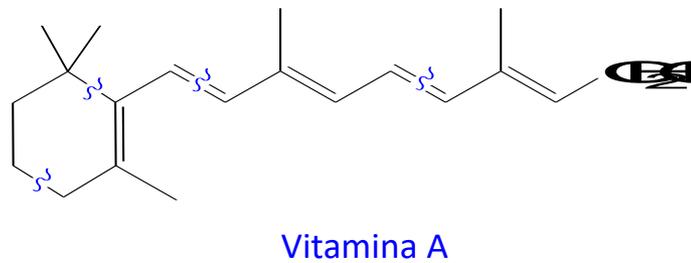
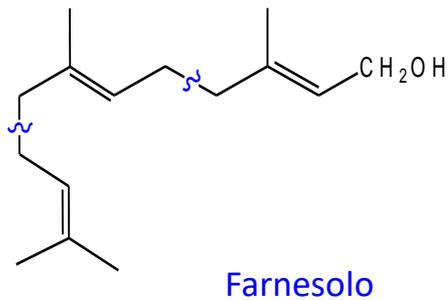
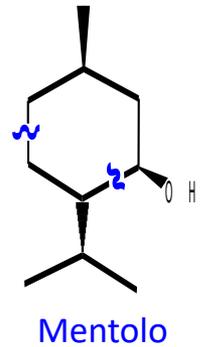
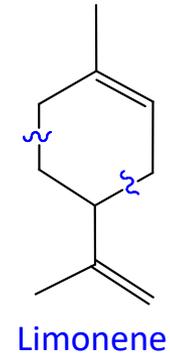
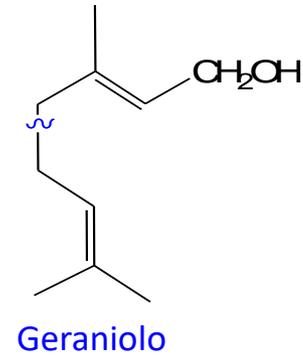
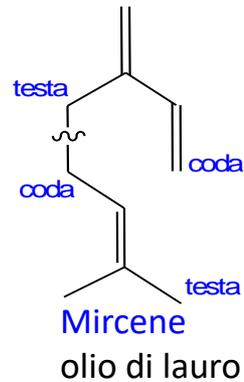
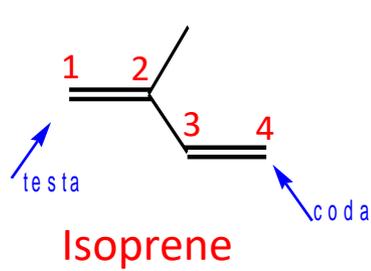
$\mu = 1,85\text{D}$   
p.eb.  $+60^\circ\text{C}$   
p.f.  $-80^\circ\text{C}$



$\mu = 0$   
p.eb.  $+48^\circ\text{C}$   
p.f.  $-50^\circ\text{C}$

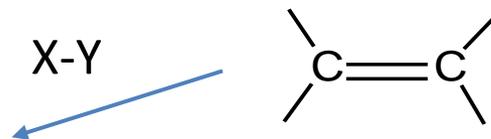
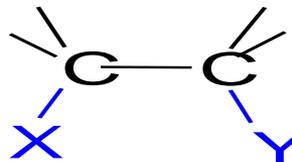
# Terpeni

Composti che derivano dalla condensazione «testa-coda» di 2 o più unità di isoprene

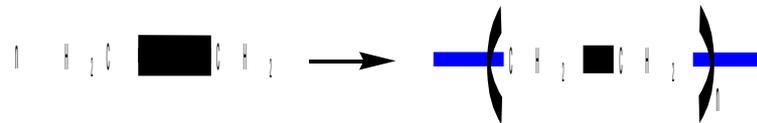


# Reazioni degli Alcheni

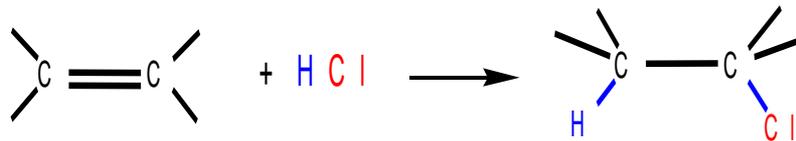
Addizione al doppio legame



Polimerizzazioni

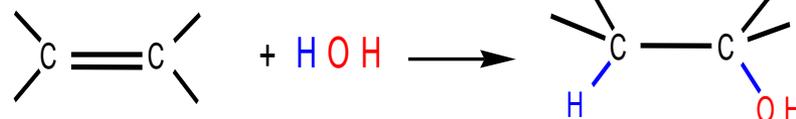


Addizione Elettrofila



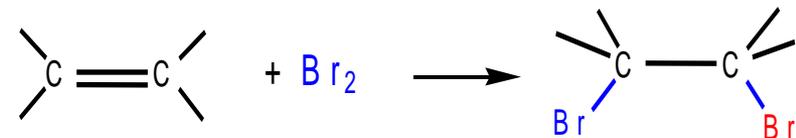
**Idroclorurazione**  
(idroalogenazione)

**Alogenuri alchilici**



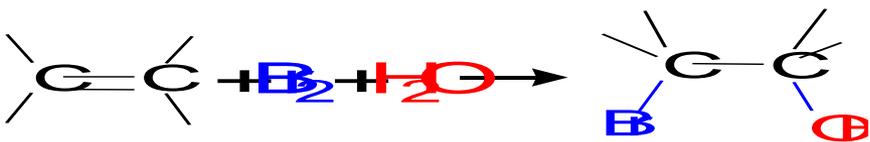
**Idratazione**

**Alcoli**



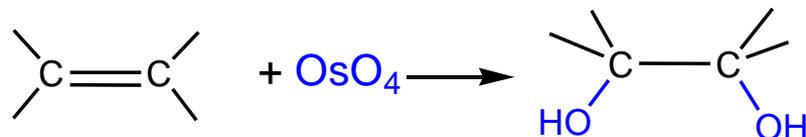
**Bromurazione**  
(alogenazione)

**1,2-dialogenuri**  
dialogenuri vicinali



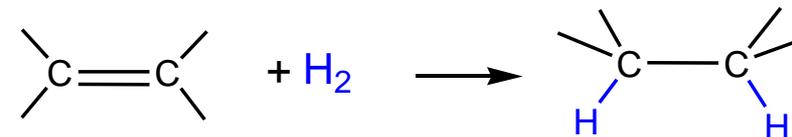
**Addizione HOX**  
(formazione aloidrine)

**Aloidrine**  
2-alo-1-alcoli



**ossidrilazione**  
(ossidazione)

**glicoli**  
(dialcoli vicinali)



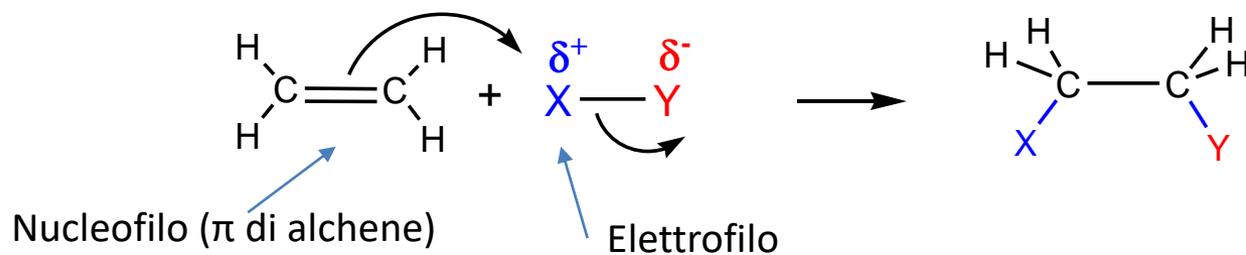
**idrogenazione**  
(riduzione)

**alcani**

# Addizioni Elettrofile

Gli **alcheni sono nucleofili** grazie alla presenza di elettroni  $\pi$  molto mobili e che possono essere ceduti facilmente (legame  $\pi$  è un legame «debole») alla parte polarizzata  $\delta^+$  (**elettrofilo**) di reagenti **X-Y** come HBr- H-Cl, H-OH, ....

Si definiscono **addizioni elettrofile** perché l'alchene funge da **nucleofilo** e il reagente **X-Y** si addiziona all'alchene prima con la **parte polarizzata positivamente** (elettrofilo)



Si definiscono come **REAZIONI IONICHE**, ovvero reazioni in cui si formeranno degli ioni, in seguito a **rottura eterolitica** dei legami ( $\pi$  dell'alchene e  $\sigma$  del reagente X-Y).

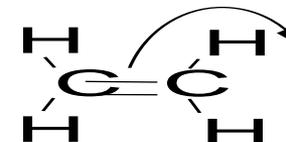
Frecce con **uncino doppio** indicano il movimento di **DUE elettroni**

# NUCLEOFILI ed ELETTROFILI

(ricapitolazione da cap. 2 – Termodinamica e Cinetica)

Mentre i concetti di **acido** e **base** si utilizzano per descrivere la **termodinamica** di un processo (come e quanto è spostato un equilibrio chimico), quando si parla di velocità di reazione ovvero degli aspetti che riguardano la **cinetica di una reazione**, si devono utilizzare i termini **elettrofilo** e **nucleofilo**.

**NUCLEOFILI** sono reagenti **elettrondonatori** (**basi** di Lewis)



**ELETTROFILI** sono reagenti che **cercano e<sup>-</sup>** da condividere (sono **acidi** di Lewis)

La differenza tra base/nucleofilo e acido/elettrofilo è sottile ma fondamentale.

La **basicità** riguarda la posizione dell'equilibrio tra un **elettrondonatore** e un **acido**

La **nucleofilia** riguarda invece la velocità di reazione tra un **nucleofilo** e un **substrato elettrofilo**.

Gli alcheni sono nucleofili perché donano la coppia di elettroni  $\pi$

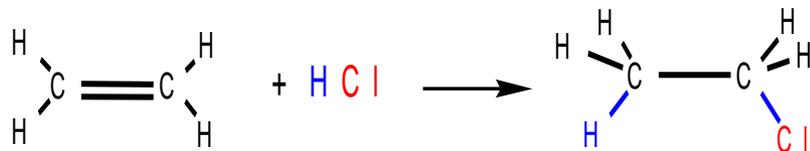
Per misurare la nucleofilia di un reagente si misura la velocità della sua reazione con un nucleofilo, preso come riferimento.

# Addizione di acidi alogenidrici

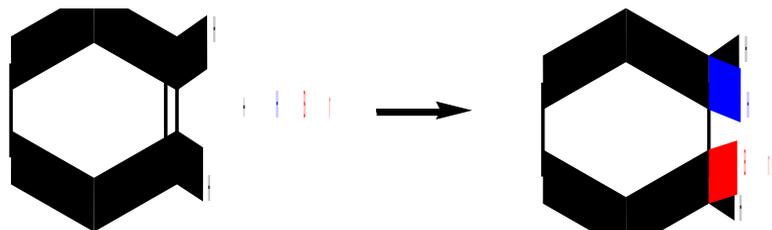
# HCl, HBr, HI

## Alogenuri alchilici (Alogenoalcani)

In solventi molto polari (es. ac. acetico)

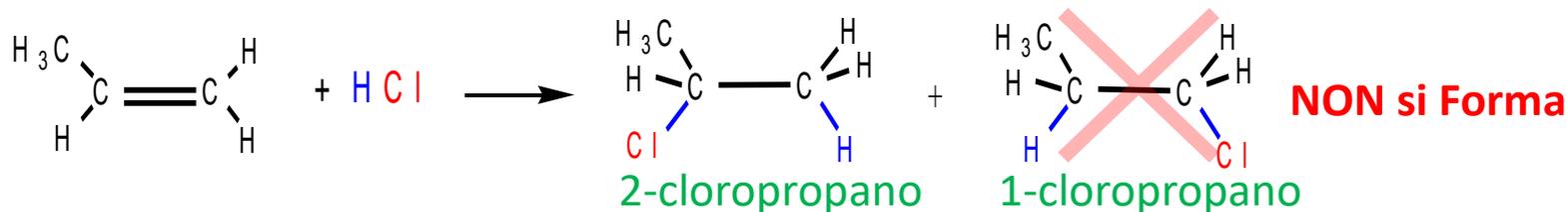


cloroetano



bromocicloesano

Ma se l'alchene iniziale NON è simmetrico, l'alogeno preferisce legarsi a quale atomo di C ?



2-cloropropano

1-cloropropano

**NON si Forma**

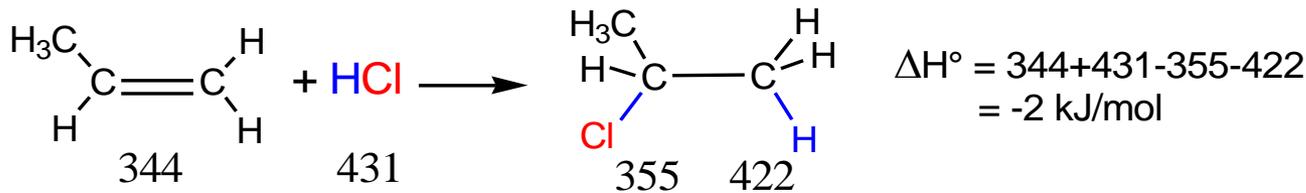
**Reazioni altamente regioselettiva:** si ha la formazione di solo uno dei possibili regioisomeri

**REGOLA DI MARKOVNIKOV:** quando si aggiunge HX ad un alchene, H si aggiunge al C che ha già il maggior n° di H

# Perché questa regioselettività?

## TERMODINAMICA

Non è una questione termodinamica

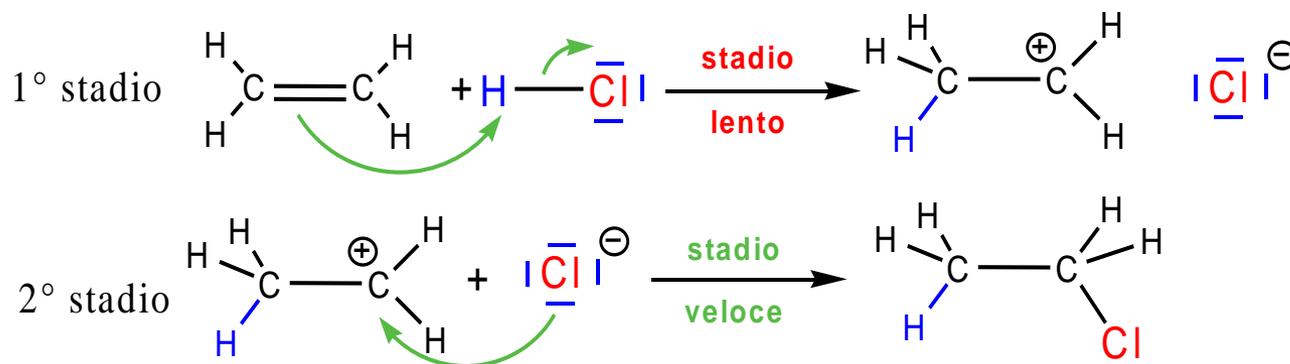


Leggermente esotermica  
e molto simile per la  
formazione del 1 cloro-  
propano

Dobbiamo quindi pensare che è una selezione cinetica (si forma il prodotto che si forma più velocemente). Di qui l'importanza di studiare il meccanismo con cui avviene la reazione. Questo ci consentirà di prevedere quali sono i prodotti.

## CINETICA

### Meccanismo a due stadi

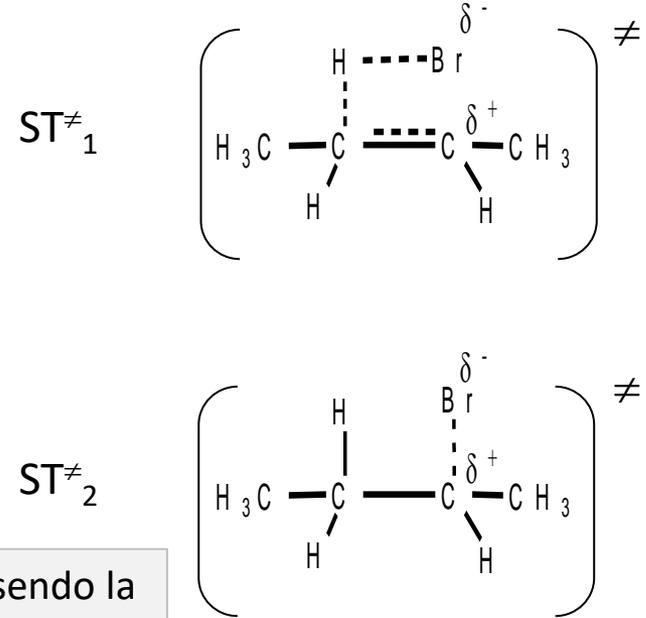
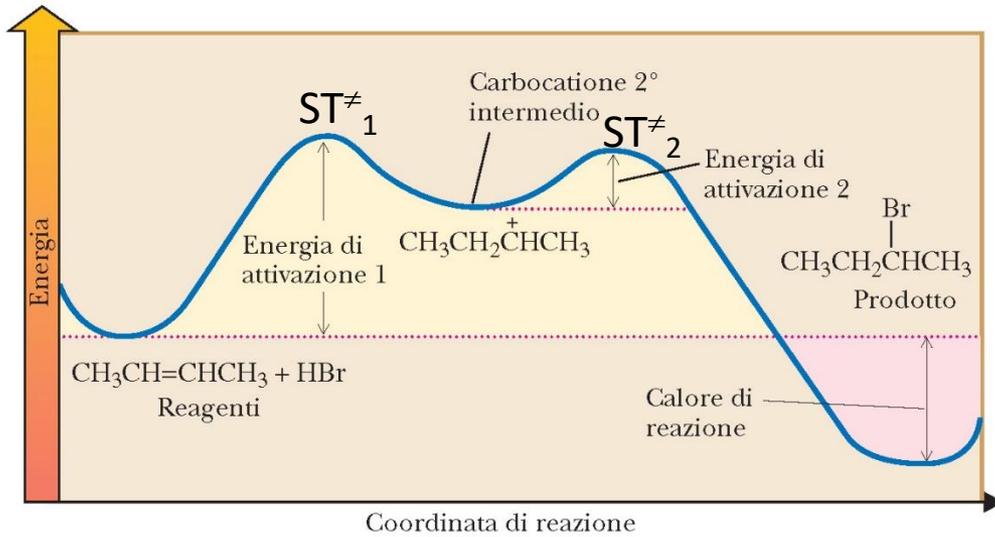


Equaz. cinetica complessiva

Dipende solo dalle specie che  
intervengono nel RDS

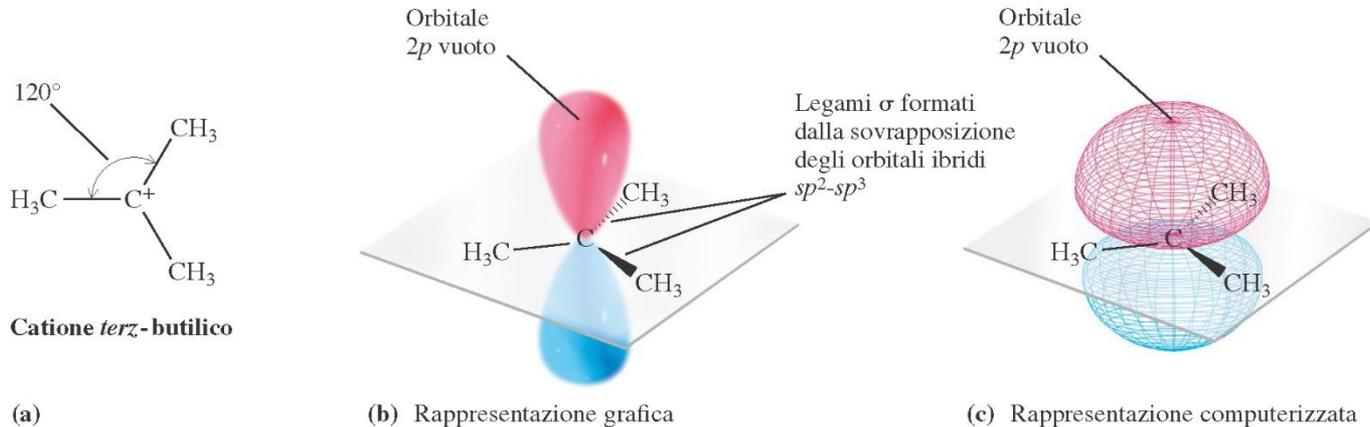
$$v = k_{\text{rel}} [\text{alchene}] [\text{HX}]$$

# Diagramma di energia per l'addizione di HBr ad un alchene

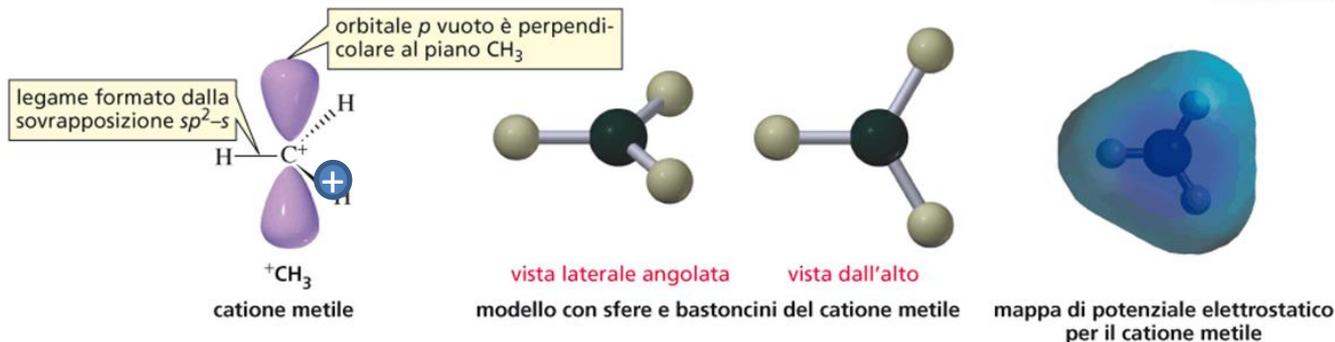


Per postulato di Hammond,  $ST^{\neq}_1$  assomiglia al carbocatione, essendo la reazione (1° passaggio) endotermico. Quindi i fattori che stabilizzano i carbocationi rendono il 1° passaggio più veloce

## Struttura di un carbocatione (catione al carbonio)

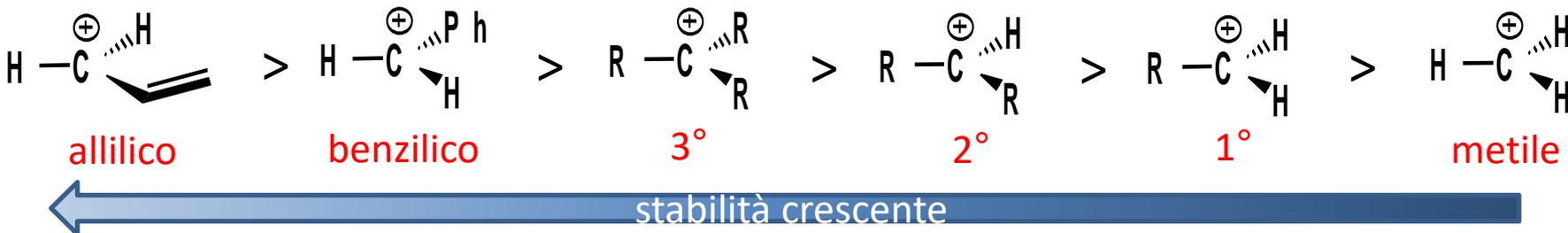


# CARBOCATIONI: cationi al carbonio



C ha solo 6  $e^-$   
Forte elettrofilo  
molto instabile,  
altissima energia

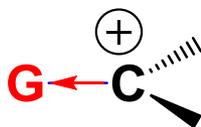
## stabilità dei carbocationi



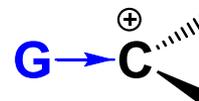
stabilità dipende dalla capacità di delocalizzare la carica positiva.  $C^+$  ha effetto **induttivo elettron-attrattore** (attira elettroni lungo legami  $\sigma$ ). I gruppi R tendono a cedere  $e^-$  caricandosi parzialmente  $\delta^+$ . Questo porta a delocalizzare la carica + su una superficie più ampia e a rendere più stabile il carbocatione.

## Effetto dei sostituenti: Effetti Induttivi

**G elettron attrattori**  
intensificano la carica e  
destabilizzano carbocatione



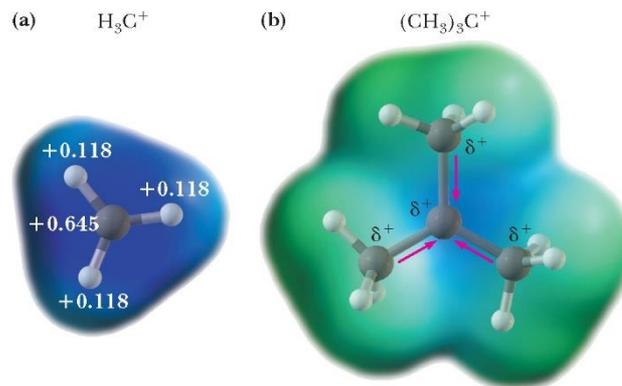
**G elettron donatori**  
disperdono la carica e  
stabilizzano carbocatione



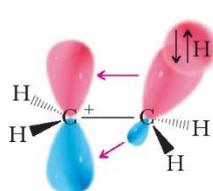
I gruppi  $-NO_2$ ,  $-CF_3$  sono **elettronattrattori** per effetto induttivo

I gruppi alchilici R sono **elettrondonatori** per effetto induttivo i **gruppi OR** per effetto mesomero (o di risonanza)

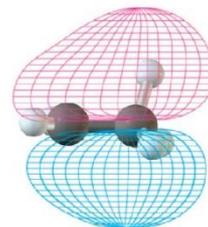
**FIGURA 6.5** Mappe di potenziale elettrostatico che mostrano la distribuzione della carica positiva per il catione metilico (a) e per il catione *terz*-butilico (b). L'effetto di rilascio elettronico esercitato dai gruppi metilici riduce la carica positiva (zona blu) sull'atomo di carbonio centrale del catione *terz*-butilico.



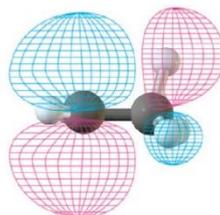
**FIGURA 6.6** Iperconiugazione.



(a) Rappresentazione grafica del catione etilico. C'è una delocalizzazione degli elettroni di un legame C—H sull'orbitale  $2p$  vuoto del carbonio carico positivamente. L'orbitale risultante contiene due elettroni [vedi (b)].

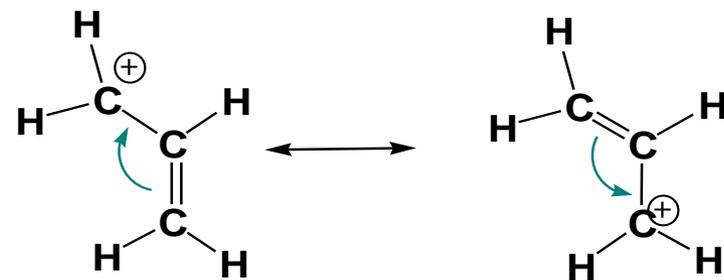
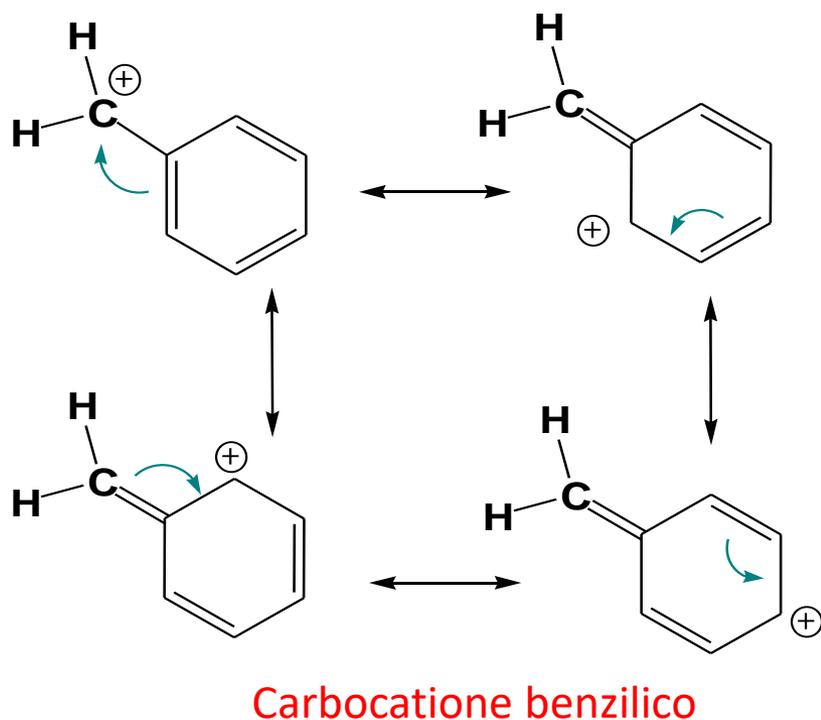


(b) Rappresentazione computerizzata dell'orbitale occupato da due elettroni. Questo orbitale è delocalizzato sul legame C—H e sull'orbitale  $2p$  del carbonio carico positivamente del catione etilico.

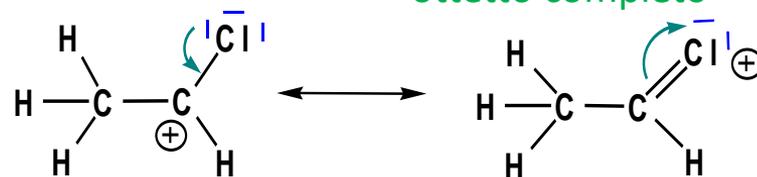


(c) Rappresentazione computerizzata dell'orbitale vuoto presente principalmente sul carbonio carico positivamente del catione etilico. Un certo carattere di orbitale vuoto esiste anche sul gruppo metilico.

## Effetto dei sostituenti: Effetti di Risonanza



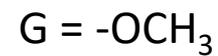
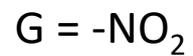
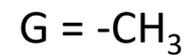
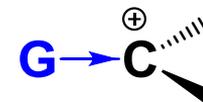
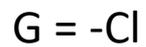
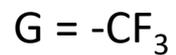
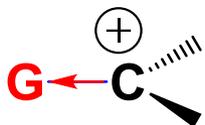
Struttura stabilizzante  
tutti gli atomi hanno  
ottetto completo



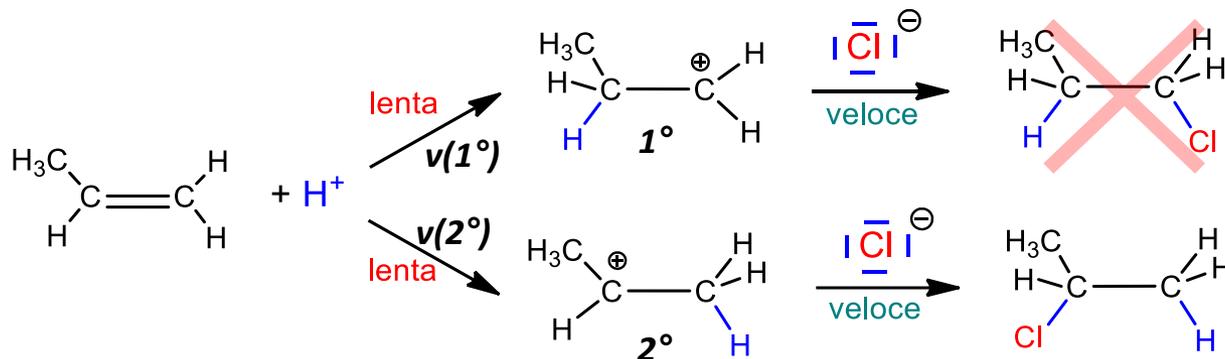
Cl e alogeni sono destabilizzanti per effetto induttivo (sono elettroneattrattori),  
ma stabilizzanti per effetto di risonanza (elettron-donatori)

\*\*\*Gli effetti di risonanza prevalgono su effetti induttivi

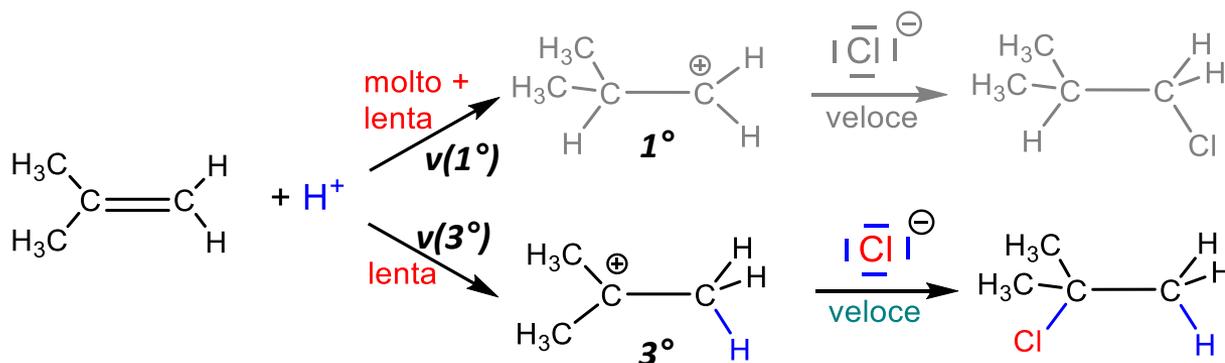
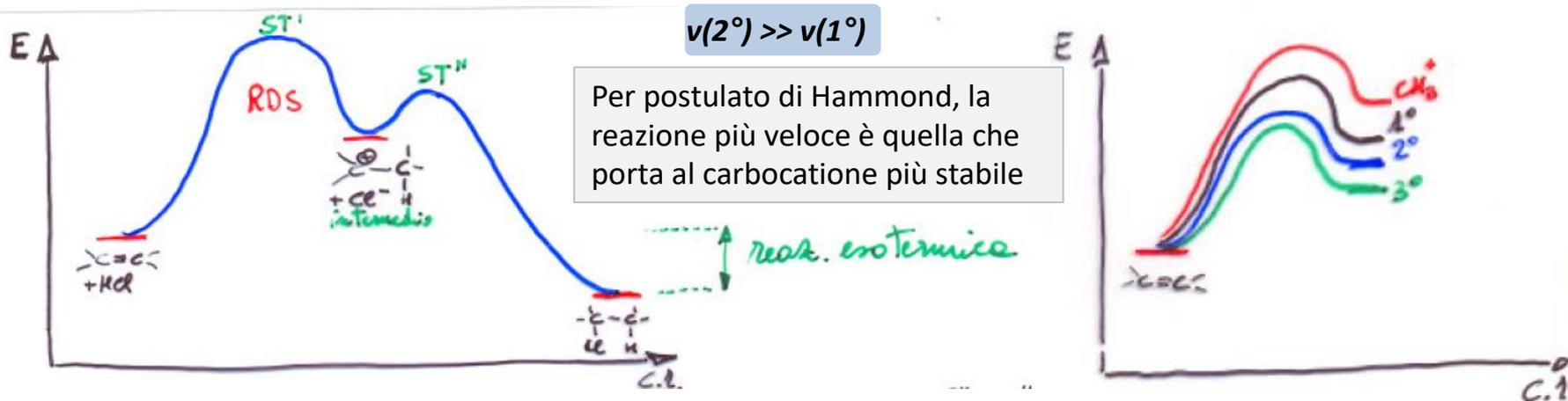
Come influisce il sostituyente G sulla stabilità del carbocatione?



# Spiegazione della regioselettività della regola di Markovnikov



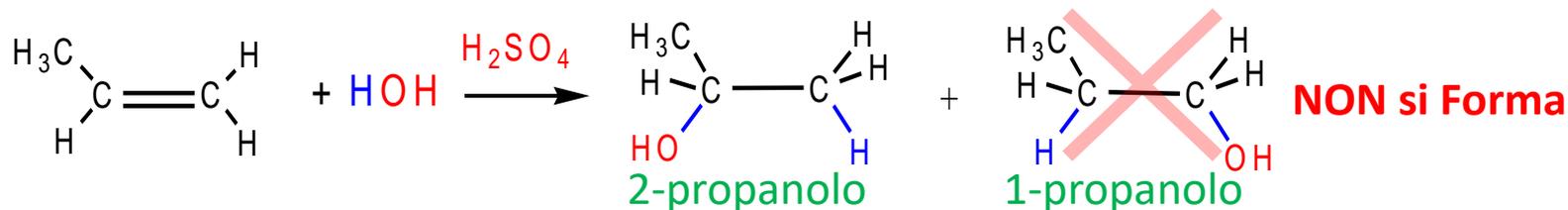
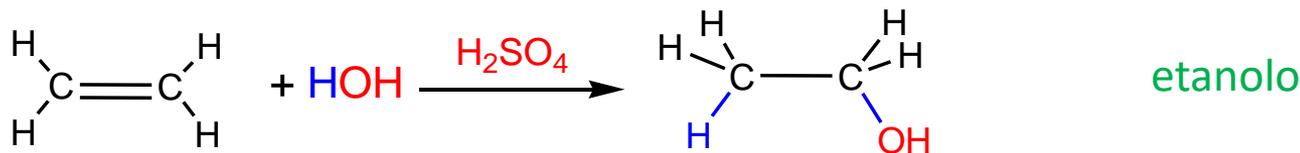
reazioni in competizione  
 si forma il prodotto che si  
 forma **più velocemente**  
 non necessariamente il più  
 stabile



$v(3^\circ) \gg v(1^\circ)$

# Addizione di acqua: idratazione di alcheni acido-catalizzata

Catalisi acida per  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$



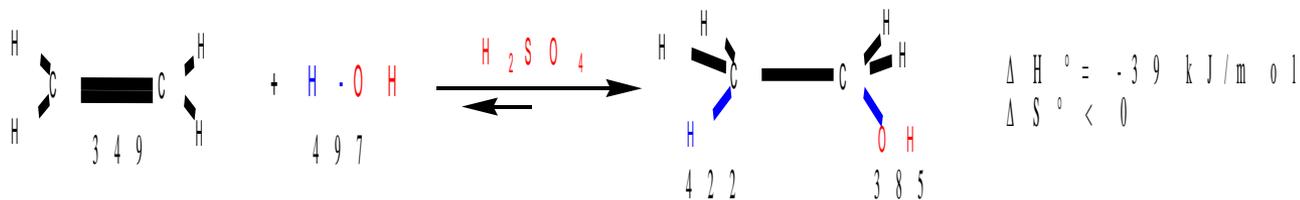
Segue la Regola di Markovnikov: si ha la formazione di solo uno dei possibili regioisomeri => **reazione regioselettiva**

Qualsiasi catalizzatore acido forte, il cui anione NON sia nucleofilo.

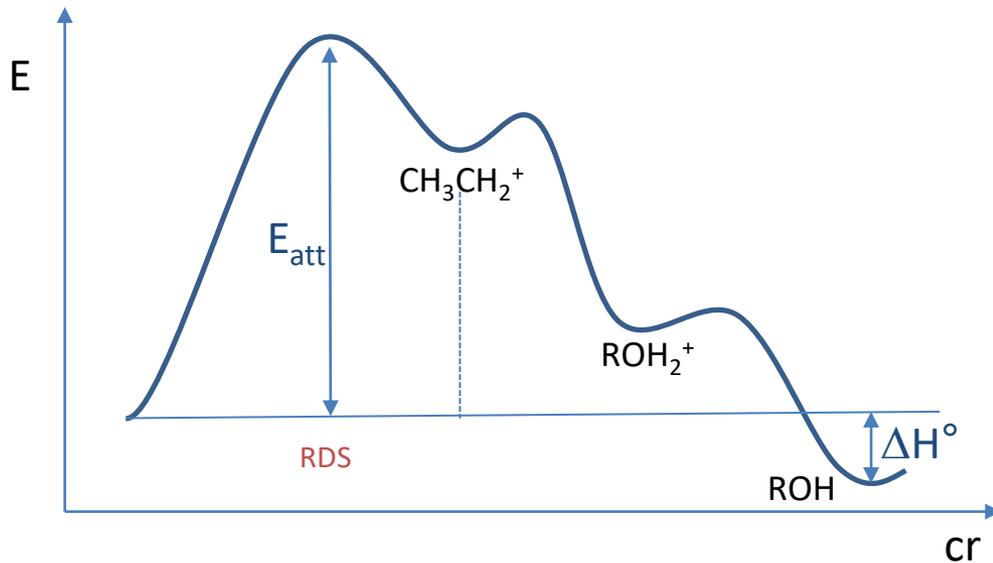
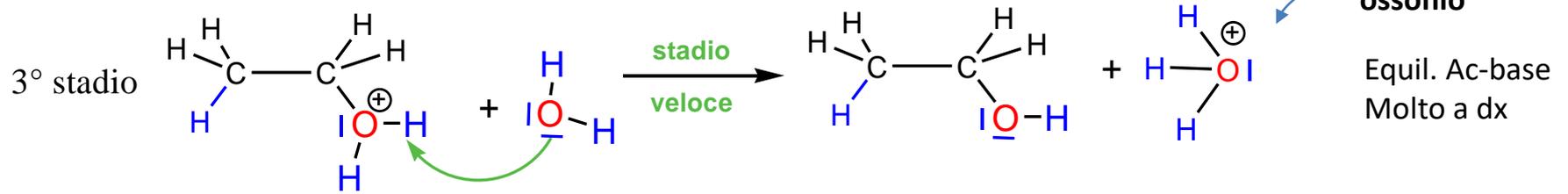
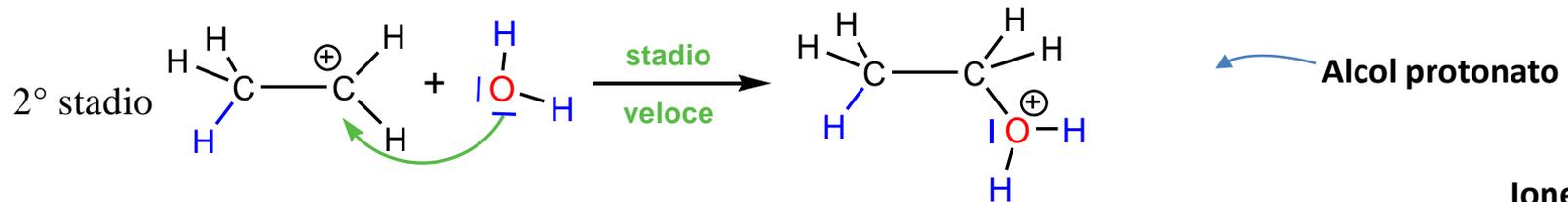
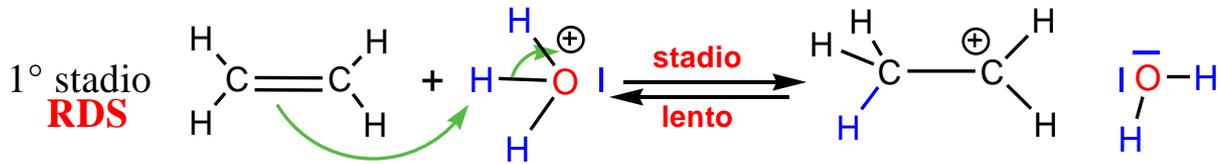
Acidi minerali forti ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ...) van bene ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sono pessimi nucleofili - carica dispersa).

Acidi alogenidrici (HI, HBr, HCl) danno addizione.

## Termodinamica



# Meccanismo a tre stadi



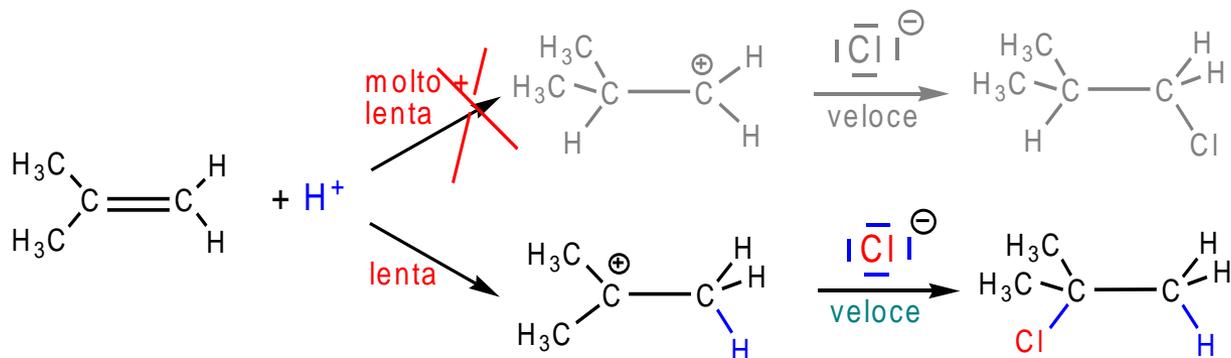
Equaz. cinetica o legge cinetica

Dipende solo dalle specie che intervengono nel RDS

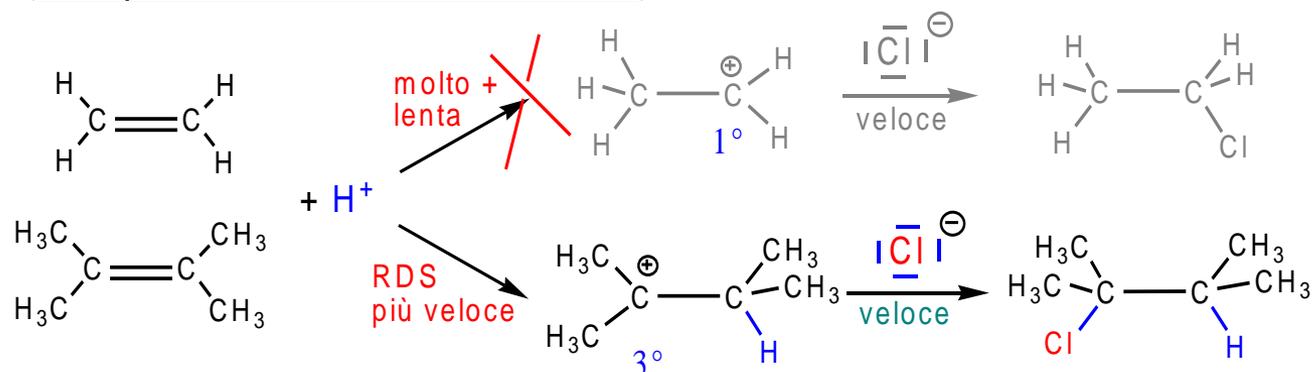
$$v = k_{\text{rel}} [\text{alchene}] [\text{H}^+]$$

## Reazioni in competizione

Se un alchene non simmetrico (es. isobutene) reagisce con un H-X (H-OH e H-X) non simmetrico, è più veloce la reazione che porta a sviluppare il carbocatione più stabile (che si forma più velocemente) quindi con H su C che ha più H e X su C più sostituito. Questo perché delle due reazioni in competizione sullo stesso substrato, una è più veloce.



Similmente, se abbiamo due alcheni a diversa struttura (es. etene e 2,3-metilbutene), tenderà a reagire prima (più velocemente) l'alchene che può formare il carbocatione più stabile (competizione tra due substrati)



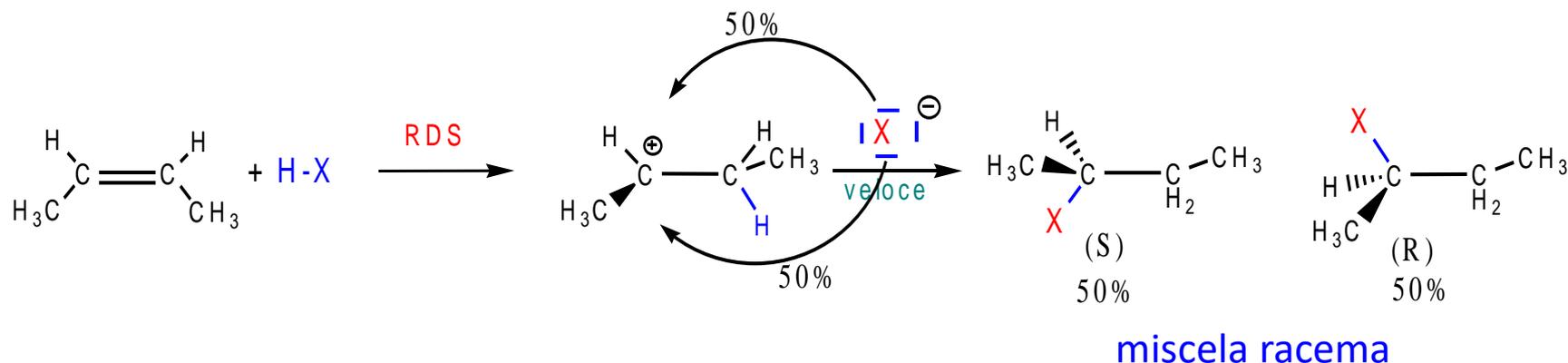
# Velocità di idratazione di alcuni alcheni con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		<b>Nucleofilia relativa</b>	
<b>ALCHENE</b>	<b>k<sub>2</sub> (M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>rel</sub></b>	<b>C<sup>+</sup></b>
<b>H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub></b>	<b>1,46X10<sup>-15</sup></b>	<b>1</b>	<b>1°</b>
<b>CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub></b>	<b>2,38X10<sup>-8</sup></b>	<b>1,6X10<sup>7</sup></b>	<b>2°</b>
<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub></b>	<b>4,32X10<sup>-3</sup></b>	<b>3,0X10<sup>7</sup></b>	<b>2°</b>
<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHCH<sub>3</sub></b>	<b>2,14X10<sup>-3</sup></b>	<b>1,5X10<sup>12</sup></b>	<b>3°</b>
<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub></b>	<b>3,71X10<sup>-3</sup></b>	<b>2,5X10<sup>12</sup></b>	<b>3°</b>
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub></b>	<b>2,1X10<sup>-6</sup></b>	<b>1,6X10<sup>9</sup></b>	<b>2° benzilico</b>

Nota: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- è il gruppo fenile (Ph)

## Stereochimica nelle reazioni di addizione di HX

Nell'addizione di H-X (H-OH o HCl...) ad un alchene, si può venire a formare un stereocentro.

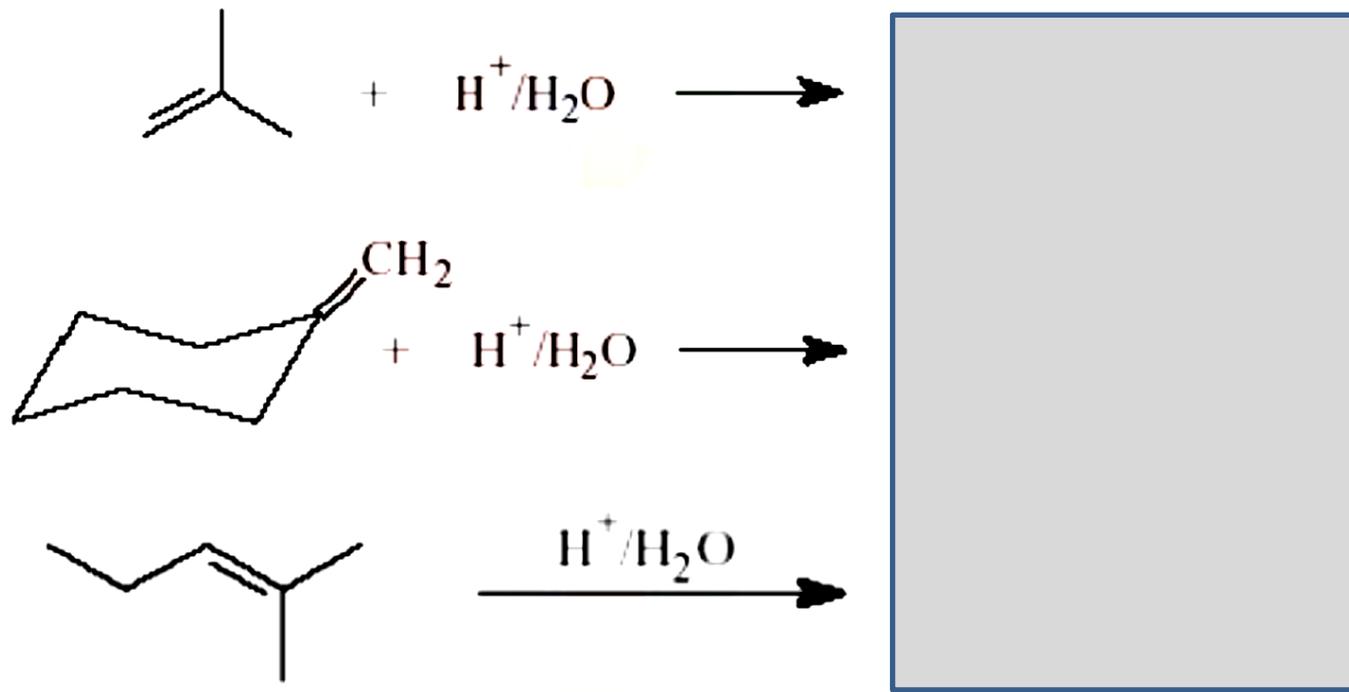


La reazione NON è stereoselettiva: si formano tutti i possibili stereoisomeri

Se l'ambiente è achirale (no reagenti/solventi/catalizzatori chirali ed enantiomericamente arricchiti) si viene sempre a formare una miscela racema.

**NON SI PUO' CREARE ATTIVITA' OTTICA**

E VICEVERSA: se in una reazione si forma una prevalenza di uno degli enantiomeri ci deve essere un reagente/solvente/catalizzatore otticamente attivo.



***Anche l'addizione di acqua non è stereoselettiva***

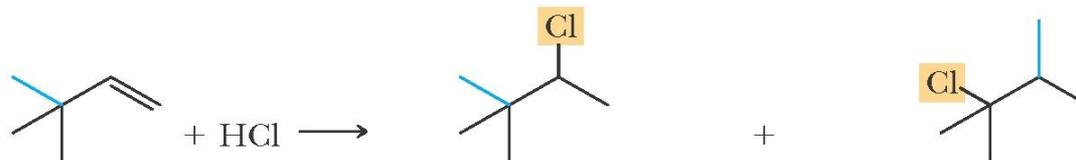
**ESERCIZIO:** studiare perchè addizionando H<sub>2</sub>O ed H<sup>+</sup> al 1,2-dimetilcicloesene si ottengono due prodotti.

**Gli alcoli reagiscono con gli alcheni (catalisi acida) per dare eteri secondo lo stesso meccanismo.**

**Per esempio l'addizione di CH<sub>3</sub>OH al 2-metilpropene, forma il *terz*-butil metil etere (MTBE)**

**ESERCIZIO:** descrivi il meccanismo di questa reazione

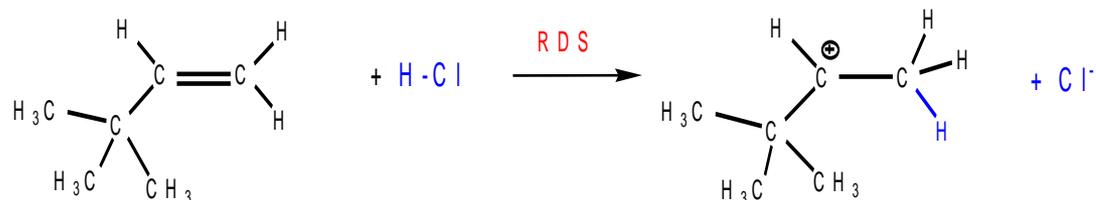
# Trasposizione di Carbocationi – Shift 1,2 di H<sup>+</sup> o CH<sub>3</sub><sup>-</sup>



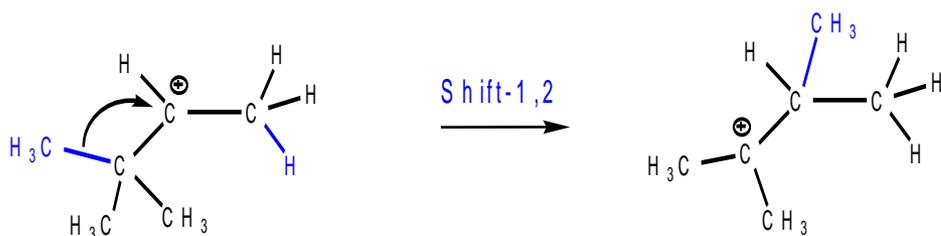
3,3-Dimetil-1-butene

2-Cloro-3,3-dimetilbutano  
(prodotto atteso; 17%)  
(miscela racemica)

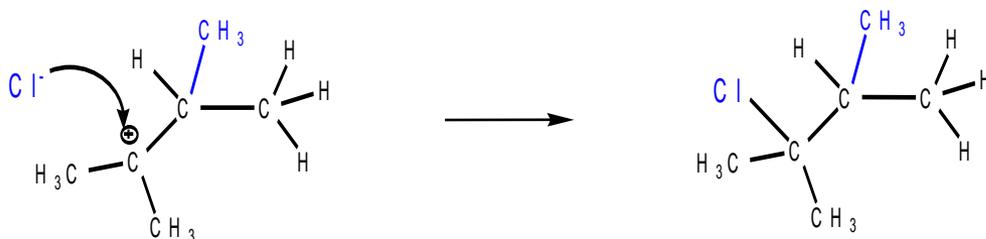
2-Cloro-2,3-dimetilbutano  
(prodotto principale; 83%)



Carbocatione 2°



Carbocatione 3°



Miscela racema

Possono trasportare gli ioni

- **Idruro**  $\text{H}^-$
- **Metile**  $:\text{CH}_3^-$

sempre con la loro coppia di elettroni.

La driving force è quella di formare carbocationi più stabili. Quindi si passa sempre

da carbocationi  $1^\circ$  a carbocationi  $2^\circ$  oppure  
da carbocationi  $2^\circ$  a carbocationi  $3^\circ$

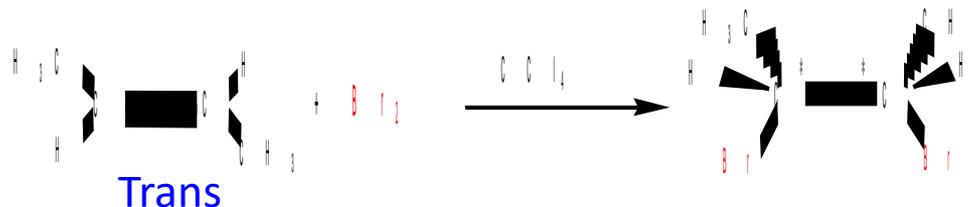
Avviene sia nell'addizione di HX che di H-OH e tutte le volte che si forma un carbocatione.

Non è stereoselettiva.

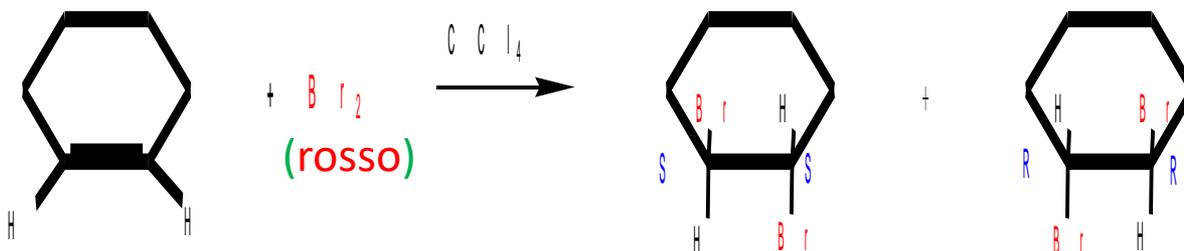
Prevedere il prodotto di idratazione in catalisi acida del 3-metil-1-butene

## Addizione di bromo e cloro

$\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$  reagiscono con alcheni in solventi apolari ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )



2,3-dibromobutano SOLO MESO!  
2 stereocentri possono formarsi 4 stereoisomeri



**SOLO isomeri trans!!!**  
non si forma il Meso

(incoloro) saggio degli alcheni

### L'addizione di alogeni ad un alchene e stereoselettiva

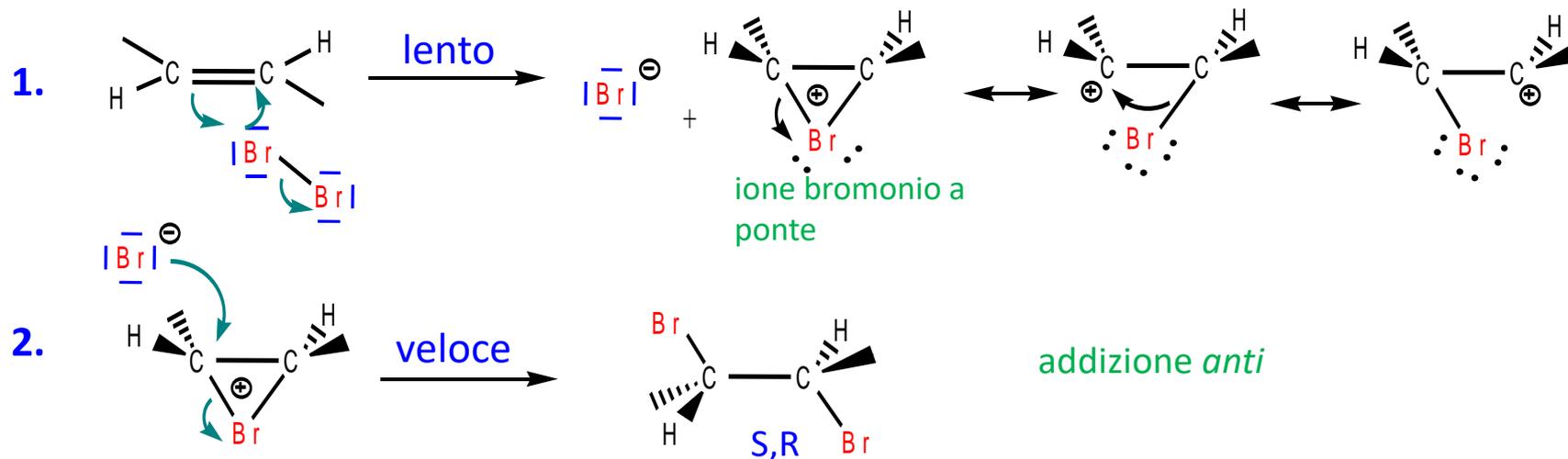
**Reazione stereoselettiva:** reazione in cui si formano (o si consumano) solo alcuni dei possibili stereoisomeri. Può essere

- Enantioselettiva se si forma prevalentemente o solo un enantiomero –solo in ambiente chirale
- Diastereoselettiva se si forma solo alcuni diastereoisomeri (o il composto meso o solo una coppia di enantiomeri, per es.: solo trans e non cis)

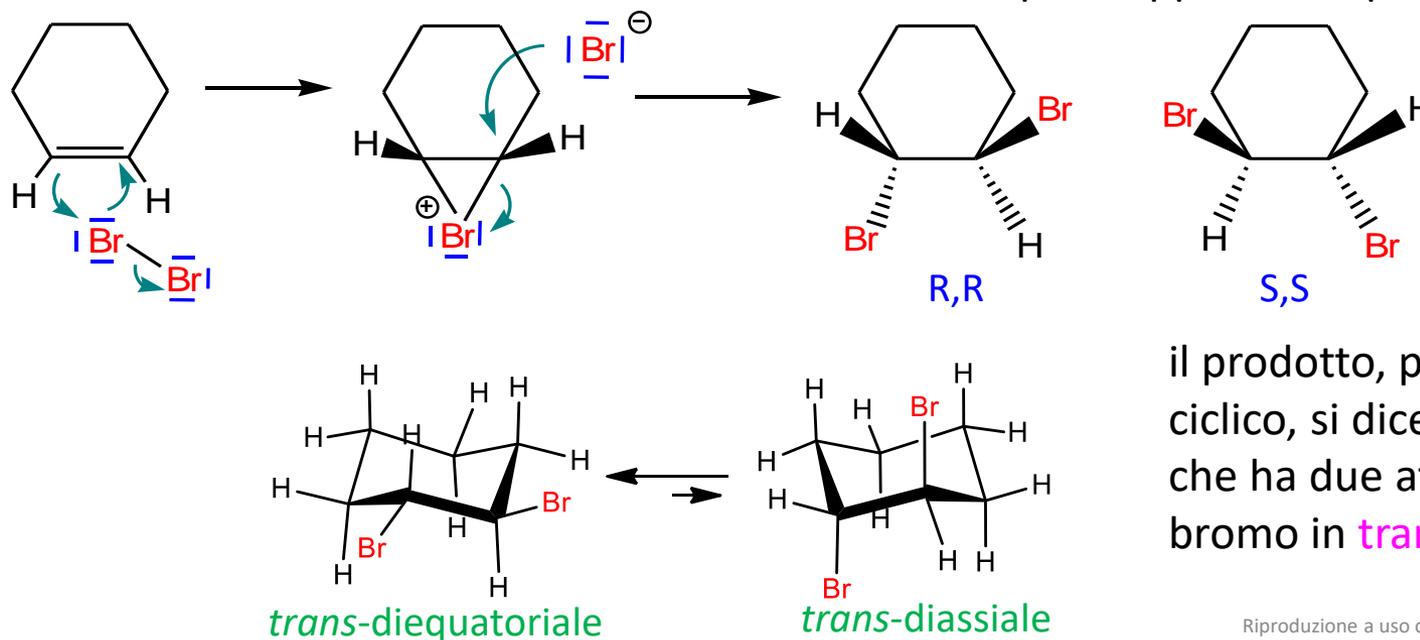
Possono essere **completamente**, **altamente** o **moderatamente** stereoselettive.

Il meccanismo di reazione DEVE prevedere e spiegare queste osservazioni sulla stereochimica

## Meccanismo a due stadi con ione alonio a ponte

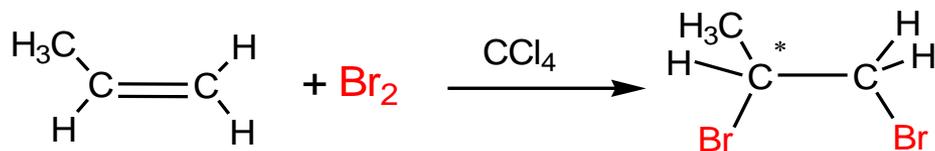


**Stereoselettività *anti*:** i due atomi di bromo entrano da parti opposte del piano

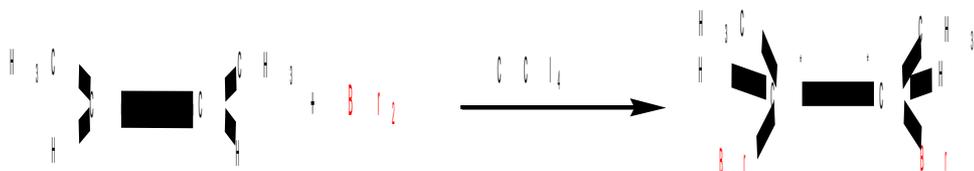


il prodotto, perché ciclico, si dice invece che ha due atomi di bromo in **trans**

# Formazione di centri chirali nella reazione di bromurazione degli alcheni

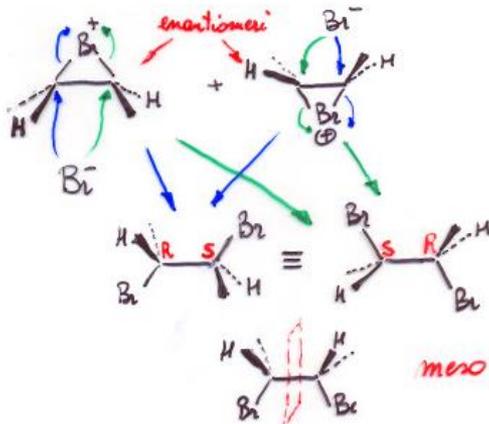
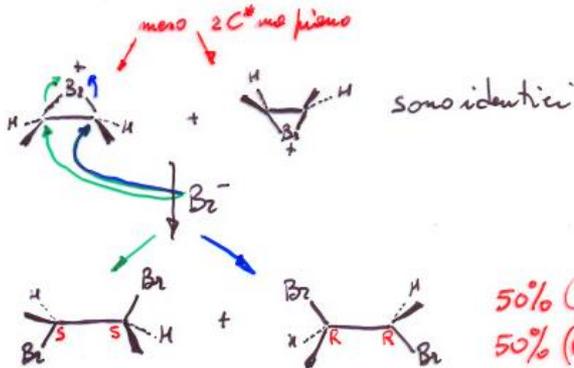


Si forma un centro chirale e entrambi gli enantiomeri (50%-50%)



- Quanti e quali stereoisomeri si formano?
- Partendo da cis o da trans si ottengono gli stessi stereoisomeri?

*cis-2-butene*



## Stereoselettiva ANTI

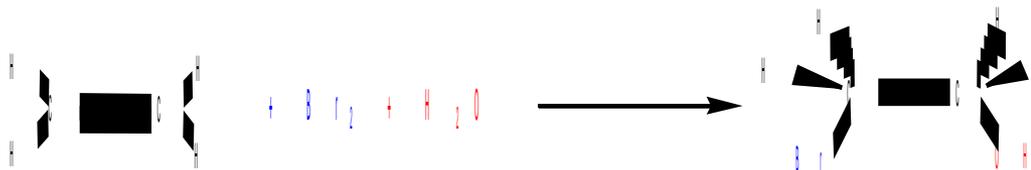
Questa reazione è **completamente stereoselettiva** (si formano esclusivamente solo alcuni dei possibili stereoisomeri): o la coppia RR+SS o il composto meso.

## Ma è anche STEREOSPECIFICA

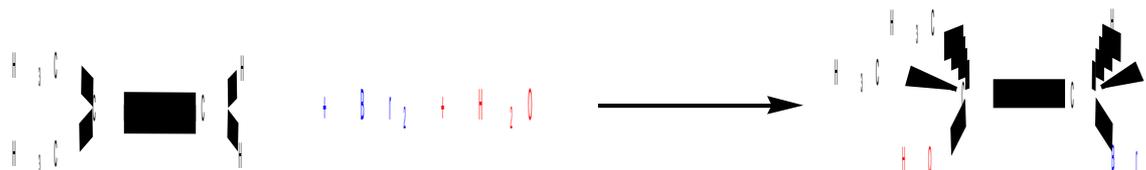
Una **reazione si dice stereospecifica** se partendo da reagenti stereochimicamente differenti (cis o trans) si ottengono prodotti stereochimicamente differenti (diastereoisomeri diversi).

## Formazione di Aloidrine (Addizione di HOCl e HOBr)

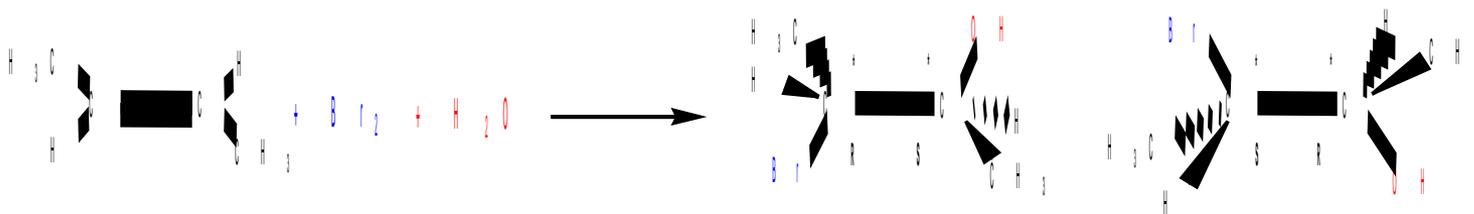
In presenza di  $H_2O$  e  $Br_2$  ( $Cl_2$ ) si sommano al doppio legame  $C=C$ , i gruppi  $-OH$  e  $-X$  formando l'aloidrina. La reazione è stereo- e regioselettiva.



**Aloidrina**



**Regioselettiva:  
OH su C più sostituito**



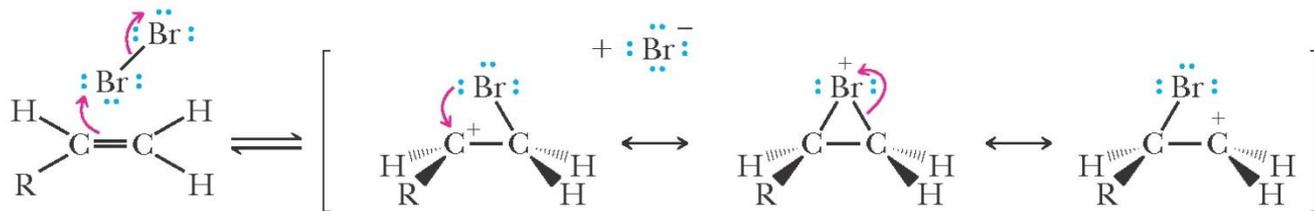
**Stereoselettiva  
ANTI:  
No RR e SS  
(da trans)**

La stereoselettività Anti suggerisce che si forma sempre lo ione bromonio (cloronio) nel primo passaggio.

In modo analogo si può avere addizione di  $X_2$  e  $CH_3OH$ , oppure di  $BrCl$  ( $Br^+$  e  $Cl^-$ )

# Meccanismo a tre stadi con ione alonio a ponte

## 1° Stadio: formazione ione alonio (RDS)

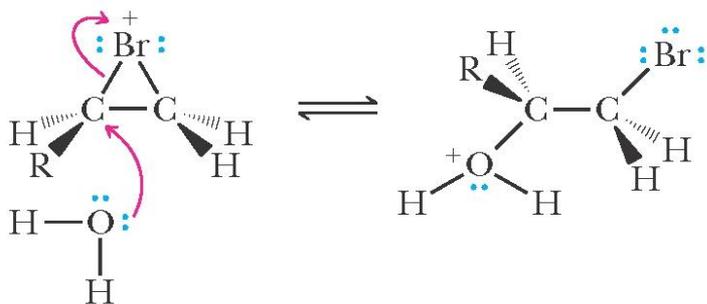


Questo carbocatione dà il contributo maggiore

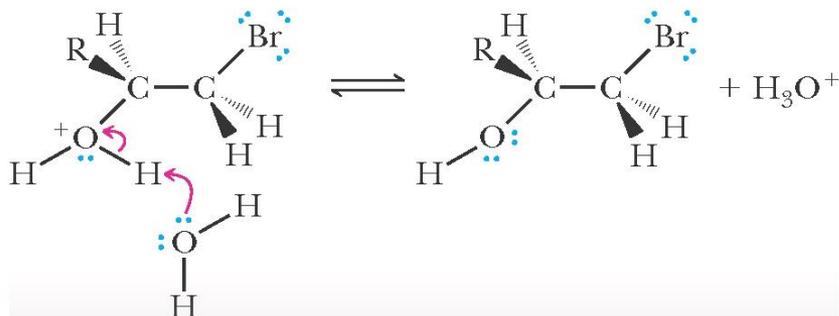
Lo ione bromonio a ponte gioca un ruolo importante

Questa struttura dà uno scarso contributo

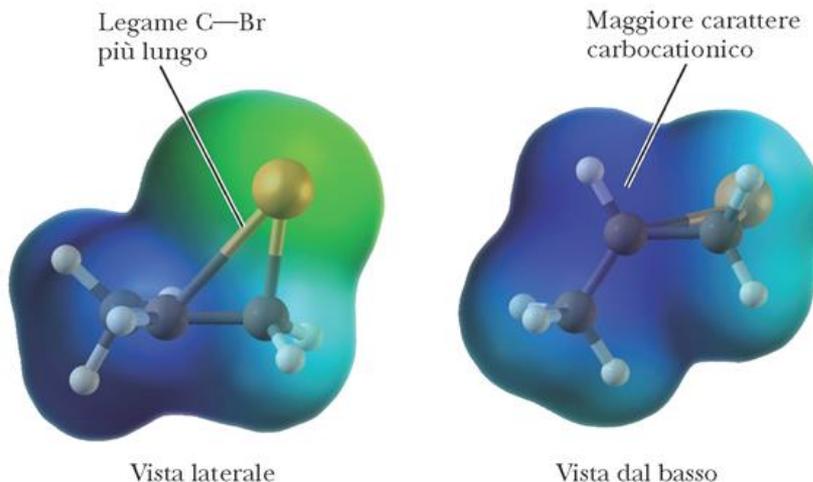
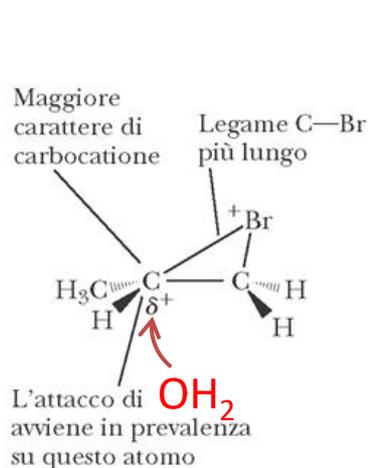
## 2° Stadio: attacco nucleofilo H<sub>2</sub>O su C più sostituito (incipiente carbocatione più stabile)



## 3° Stadio: acido base (veloce)



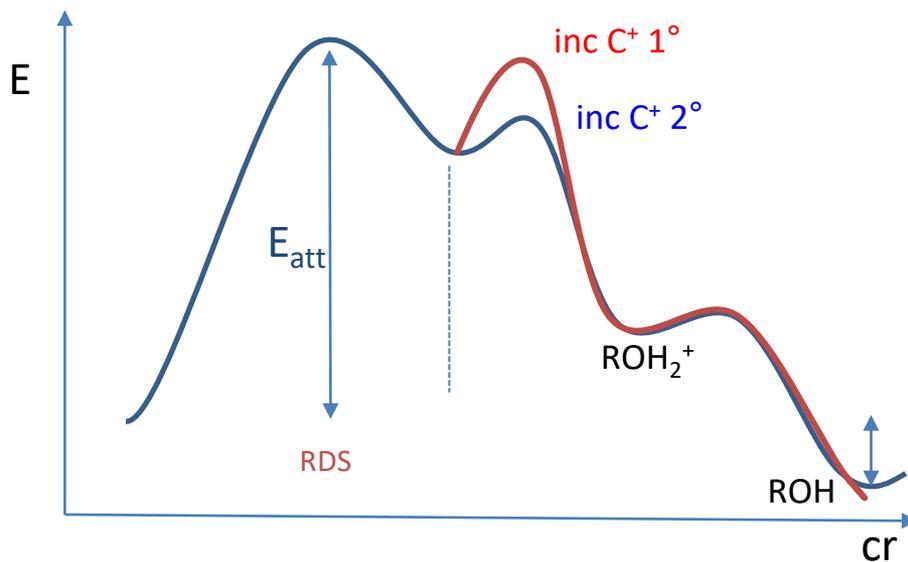
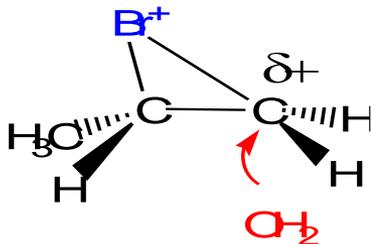
Se l'attacco avviene sul carbonio più sostituito, nello stato di transizione si sviluppa una parziale carica  $\delta+$  sul carbonio più sostituito (**incipiente carbocatione** più stabile)



*Ione bromonio a ponte derivante dal propene.*

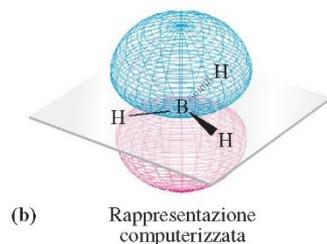
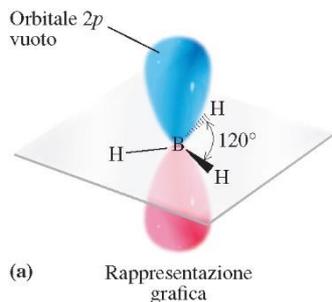
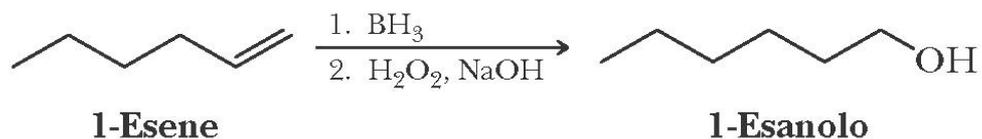
Incipiente carbocatione 2°

Incipiente carbocatione 1°

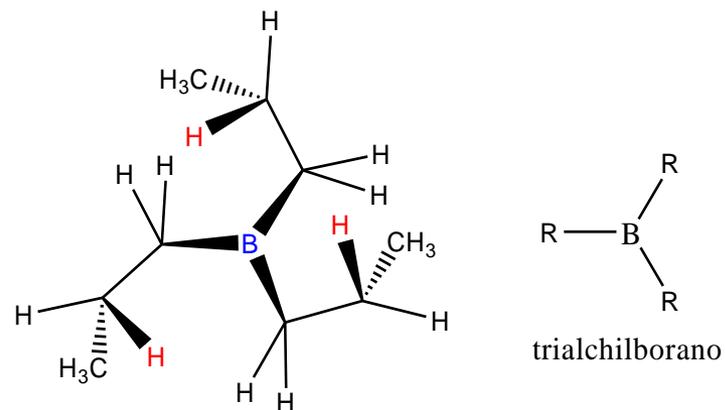
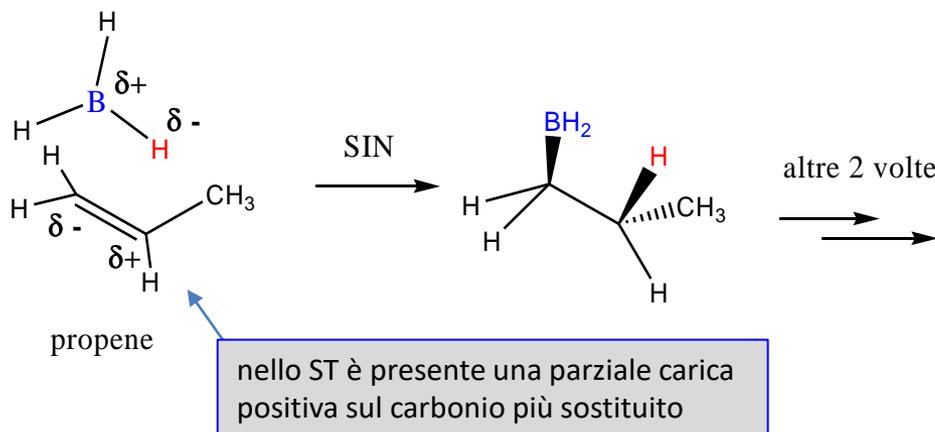
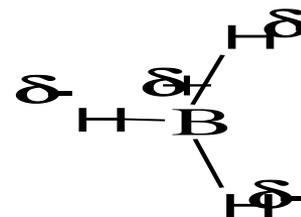


# Idroborazione-Ossidazione (Addizione di H<sub>2</sub>O ANTIMARKOVNIKOV)

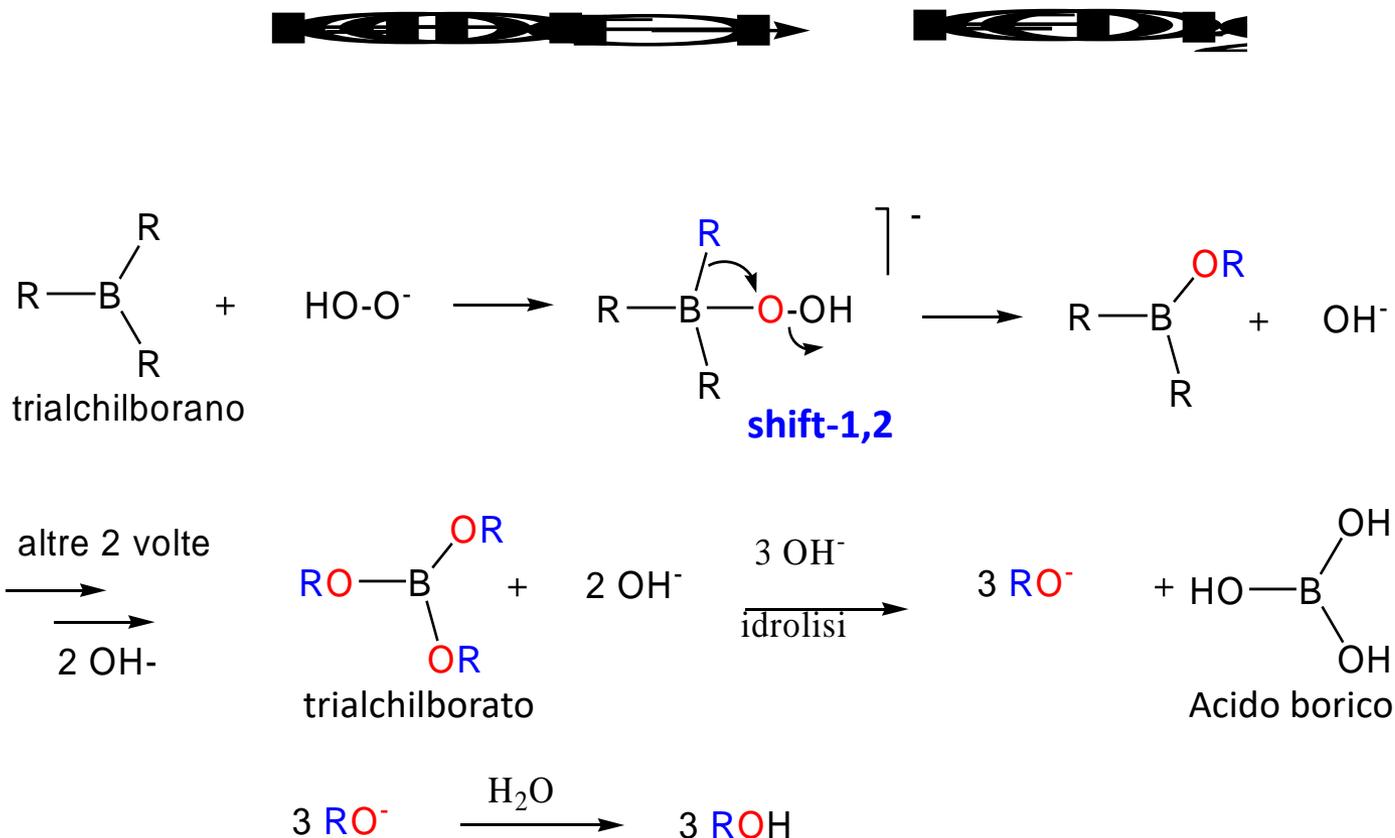
Molto utile per ottenere alcoli primari invece che secondari o secondari invece che terziari. La reazione è regioselettiva e stereoselettiva SIN.



BH<sub>3</sub> forte elettrofilo (B ha solo 6 e<sup>-</sup>)

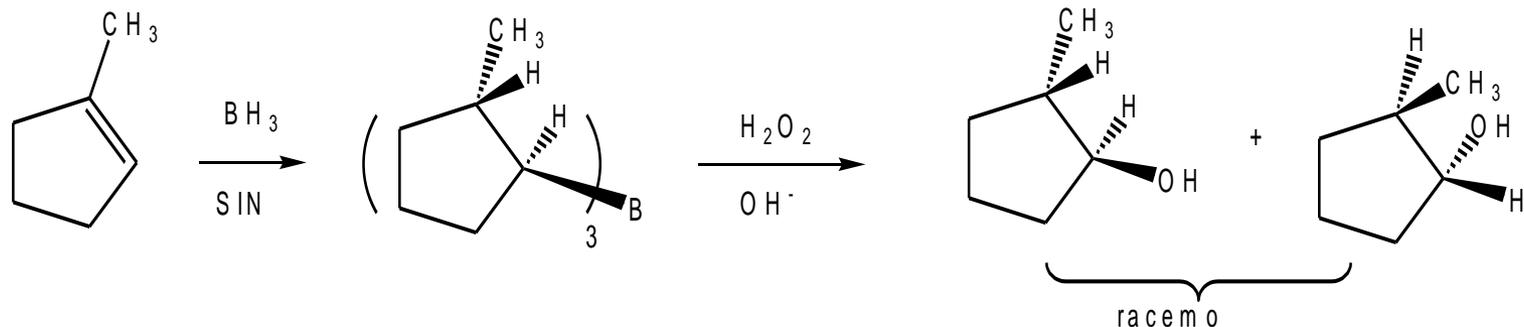


## 2<sup>nda</sup> parte: ossidazione del trialcil borano



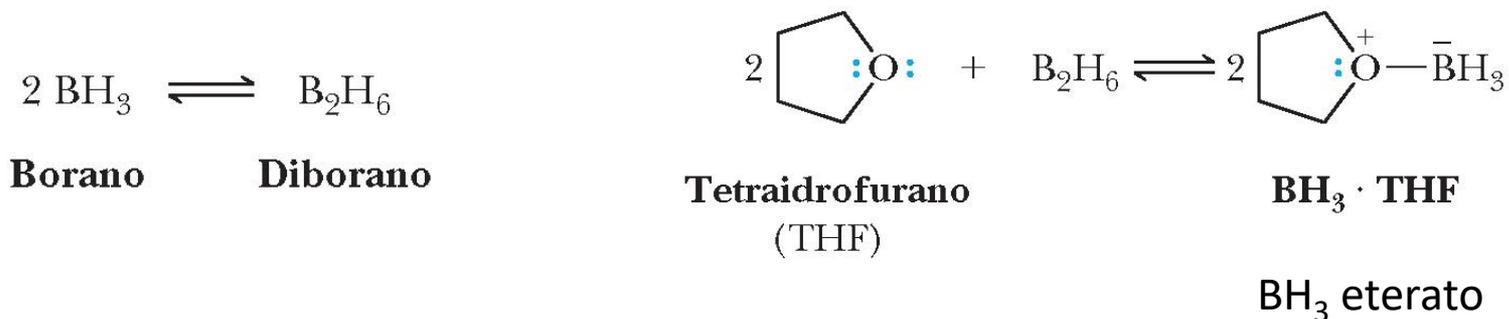
Nella migrazione intramolecolare del gruppo R (**shift-1,2**) viene mantenuta la configurazione.

Risultato è l'addizione **SIN** di una molecola di acqua con direzione **ANTI-Markovnikov**



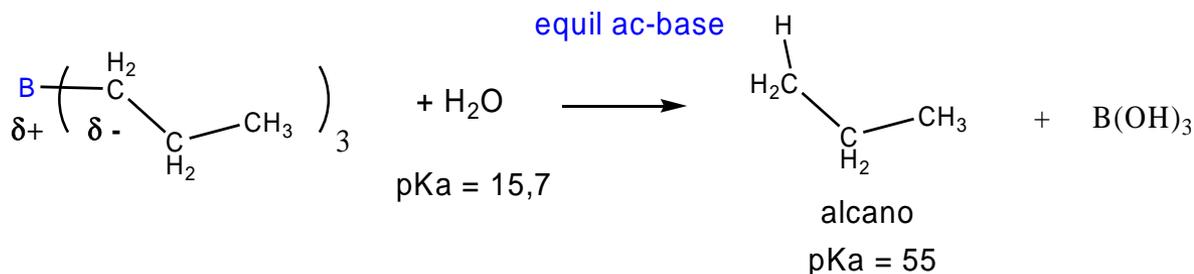
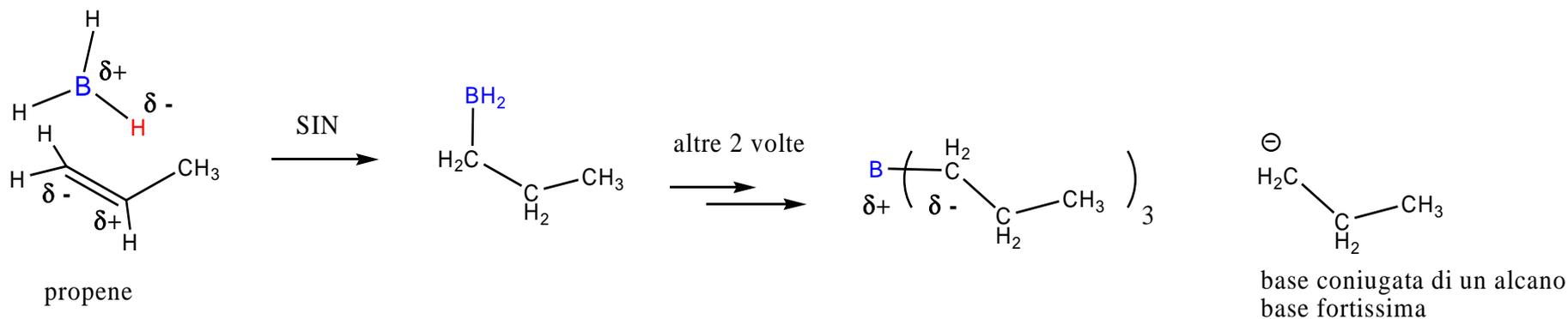
Solo due dei 4 possibili stereoisomeri

Il borano tende a dimerizzare come  $B_2H_6$  diborano in modo da completare l'ottetto

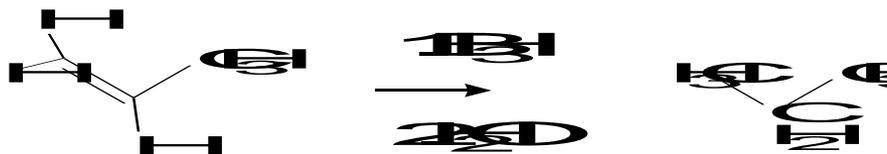


# Idroborazione-Riduzione

Se all'aggiunta di  $\text{BH}_3$  si fa seguire un trattamento con acidi del trialchilborano si ottiene un alcano.



Complessivamente si ha la riduzione degli alche ad alcani



# Reazioni di riduzione o ossidazione in chimica organica

- Se aumenta il numero di eteroatomi sul C o si formano doppi/tripli legami, il **C si ossida**
- Se diminuisce il numero di eteroatomi sul C o scompaiono doppi/tripli legami, il **C si riduce**

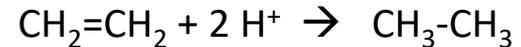
Le **Semireazioni bilanciate** aiutano a capire se una reazione è una ossidazione o una riduzione

1. scrivi reagenti e prodotti

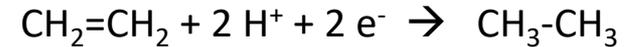


2. bilancia di massa

aggiungendo  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}^+$  se in ambiente acido  
 $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  se in ambiente basico



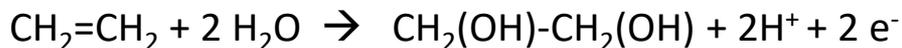
3. bilancia le cariche con  $e^-$



° se ho aggiunto elettroni => riduzione

° se si formano elettroni => ossidazione

È un formalismo: in realtà nella reazione possono non intervenire affatto  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$



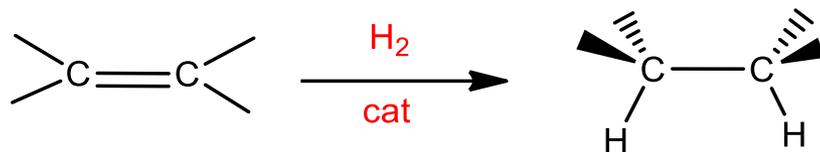
formazione di glicoli: ossidazione

Glicoli: 1,2-dioli o dioli vicinali

Tetrossido di Osmio:  $\text{OsO}_4$

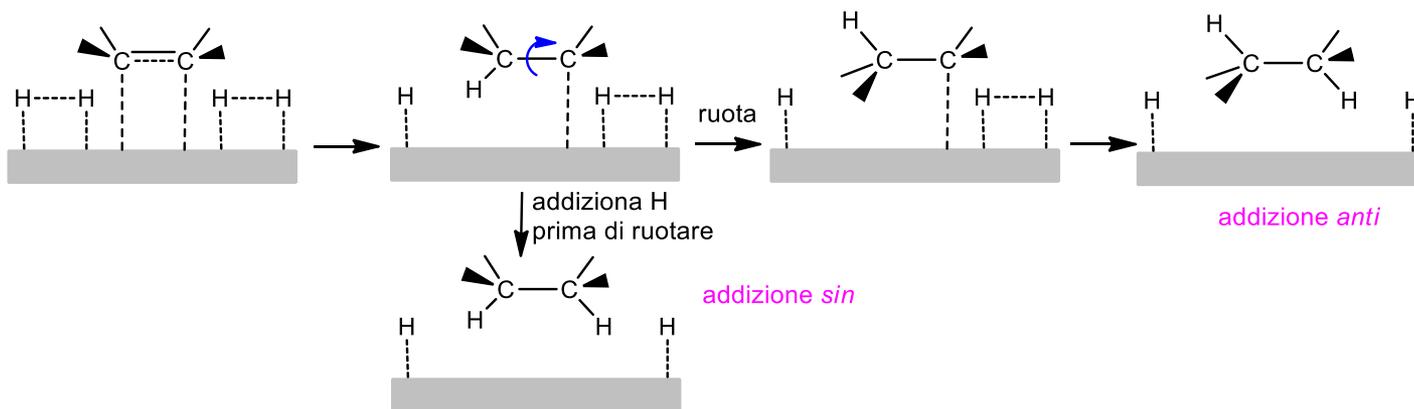
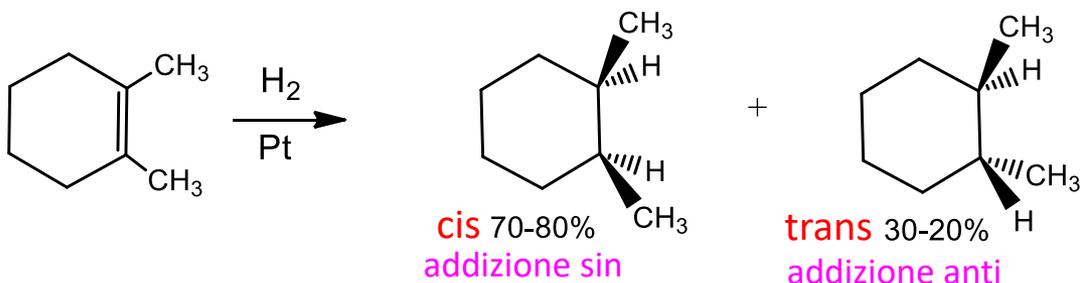
# Idrogenazione di Alcheni (riduzione)

riduzione catalitica o idrogenazione catalitica

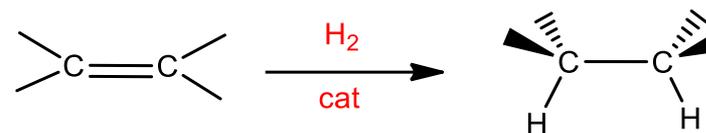


cat = Pd, Pt, Rh, Ni .....

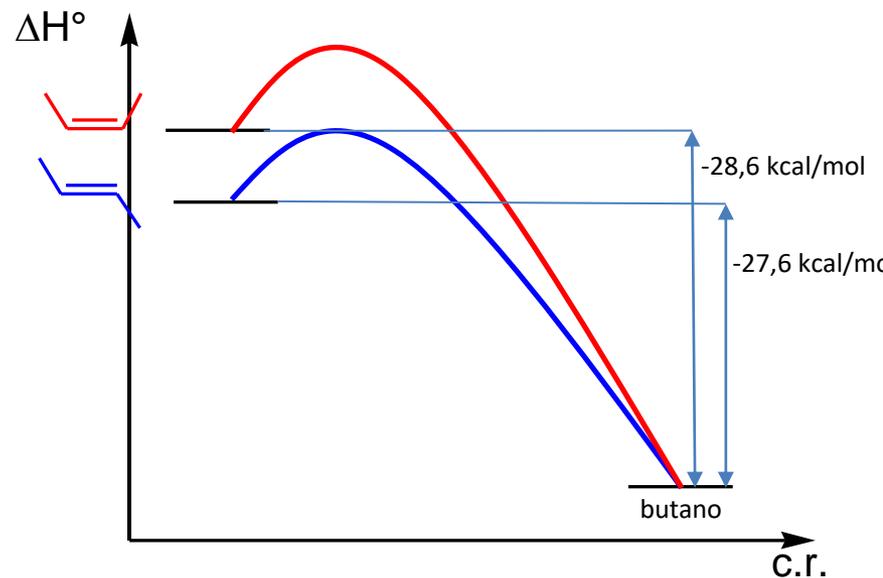
Moderatamente stereoselettiva *sin*



# Calore di idrogenazione e stabilità degli alcheni

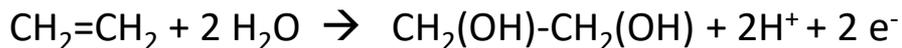


1.  $\Delta H^\circ < 0$  reazione esotermica
2.  $\Delta H^\circ$  diventa meno esotermica all'aumentare del grado di sostituzione
3. Calore di idrogenazione: 2-butene trans è più basso (meno negativo) del cis



Sostituzione	Nome	Formula	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
nessuna	etene		-32,8
mono-	propene		-30,1
di-	Cis-2-butene		-28,6
di-	Trans-2-butene		-27,6
tri-	2-Me-butene		-26,9
tetra-	2,3-diMe-butene		-26,6

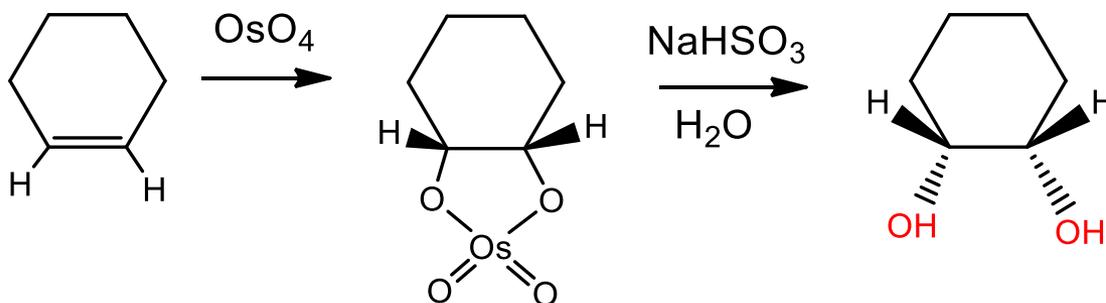
# Formazione di glicoli (ossidazione di alcheni)



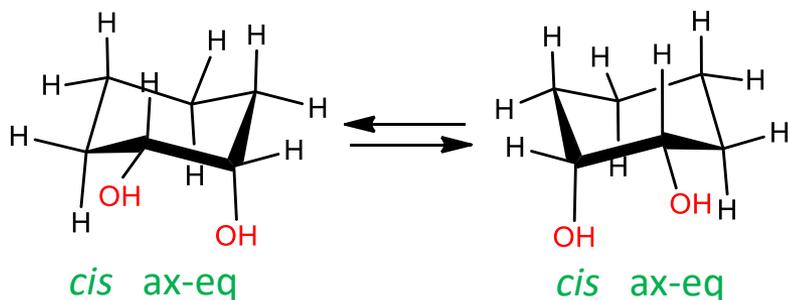
formazione di glicoli: ossidazione

Glicoli: 1,2-dioli o dioli vicinali

Tetrossido di Osmio:  $\text{OsO}_4$



Addizione stereoselettiva *sin*



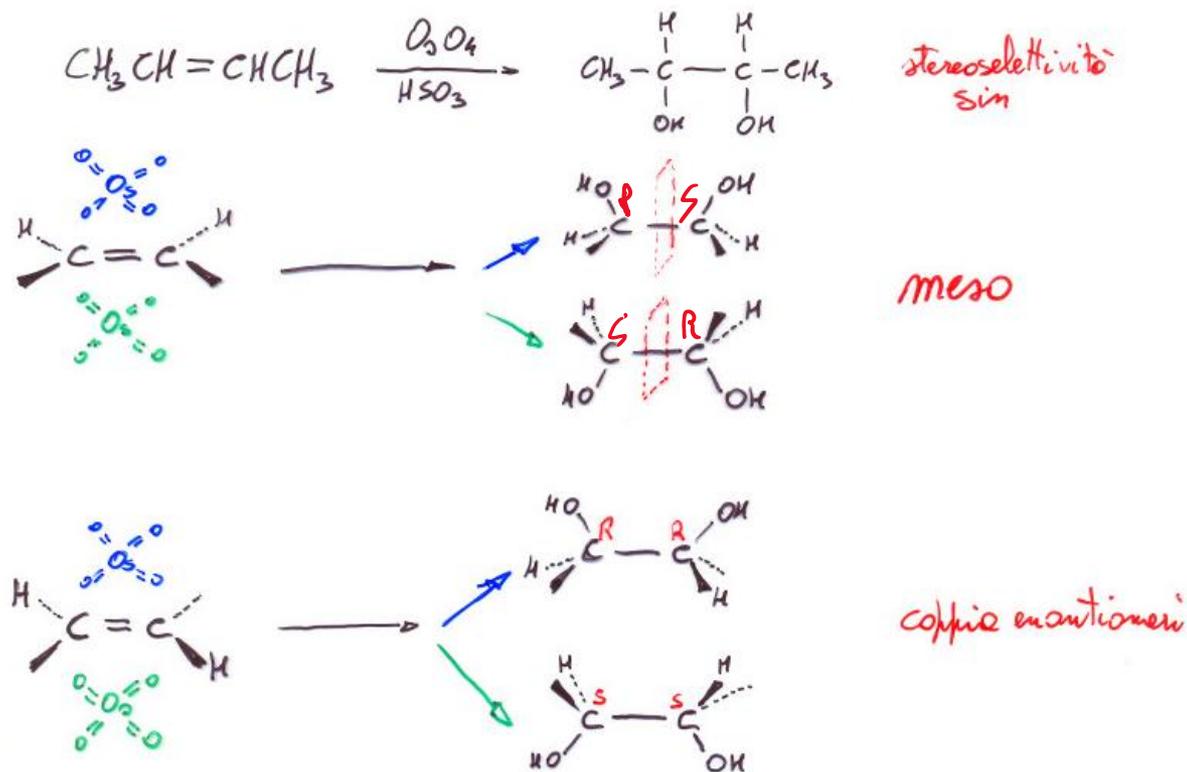
il prodotto, perché ciclico, si dice  
invece che ha due gruppi OH in **cis**

**Attenzione!**

**SIN** e **ANTI** indicano la stereoselettività di una reazione

**CIS** e **TRANS** si usano invece per indicare la configurazione dei gruppi in un cicloalcano o in un alchene

## Formazione di centri chirali nella reazione di ossidrilazione degli alcheni con OsO<sub>4</sub>



### Stereoselettiva SIN

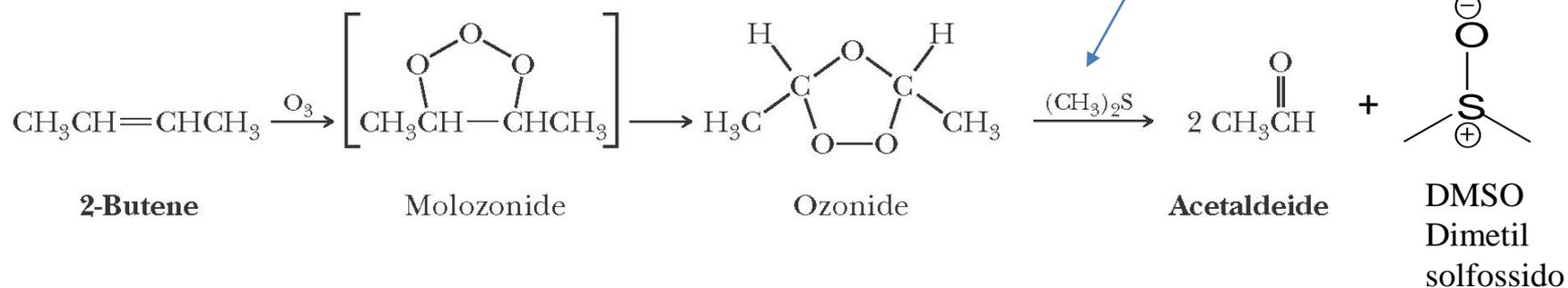
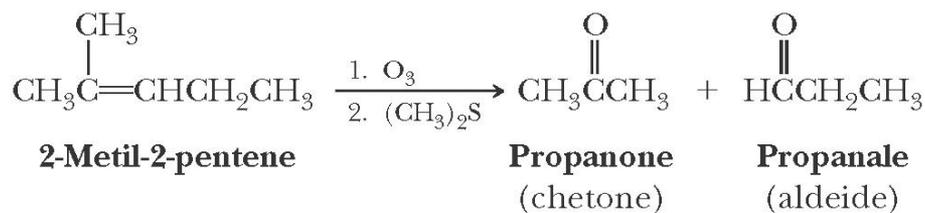
Anche questa reazione è completamente stereoselettiva (SIN in questo caso) e anche stereospecifica.

**N.B.** Partendo da reagenti **achirali** (otticamente inattivi) si formano o una coppia di enantiomeri (miscela racema) o il composto meso (quindi composti **otticamente inattivi**) quindi...

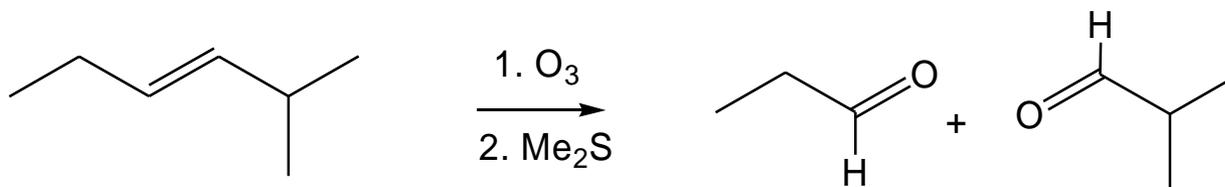
**NON si può mai produrre attività ottica (prodotti ricchi di un enantiomero rispetto agli altri) partendo da reagenti, catalizzatori o solventi otticamente inattivi.**

Nei sistemi biologici ci sono gli enzimi (catalizzatori chirali ed enantiomericamente puri) che possono dare prodotti anche in una sola forma enantiomerica!!!

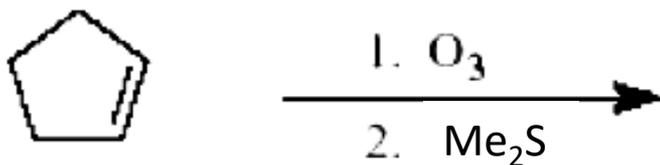
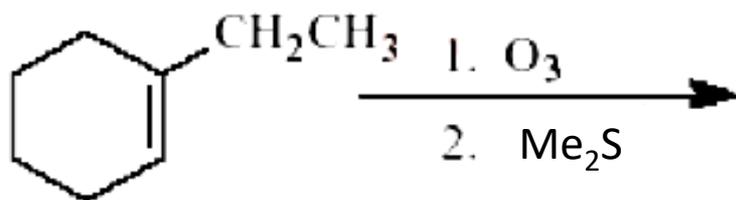
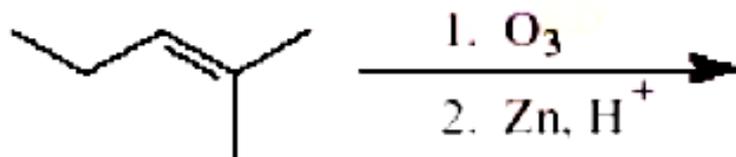
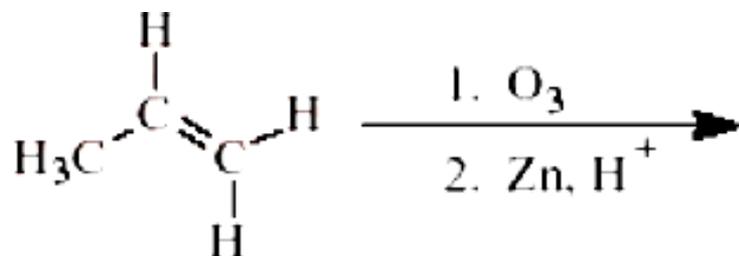
# Ozonolisi (scissione ossidativa degli alcheni)



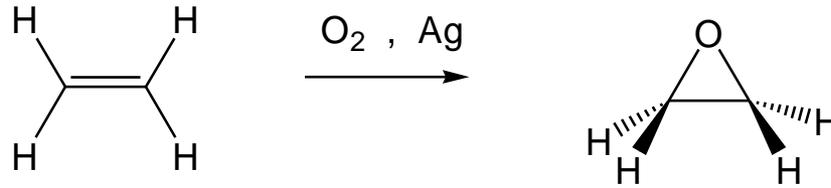
Con alcheni asimmetrici si ottengono 2 prodotti



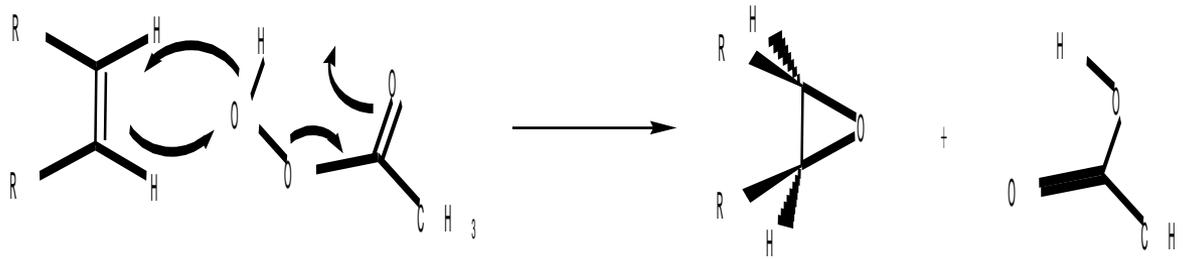
# ESERCIZIO: identifica i prodotti delle seguenti reazioni



# Eossidazione (formazione degli epossidi)



Per alcheni superiori si utilizzano i peracidi RCOOOH



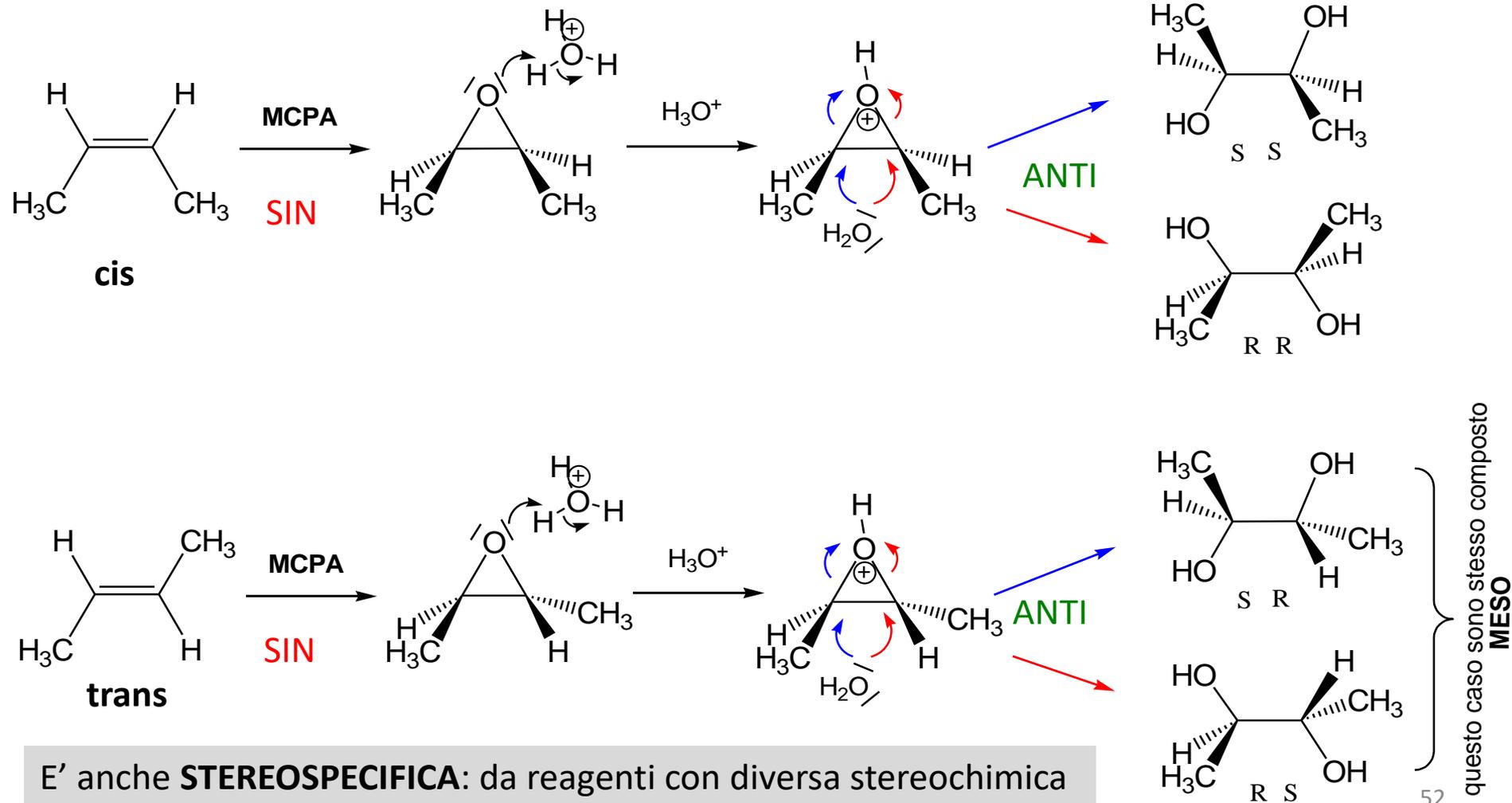
Acido peracetico

**Reazione stereoselettiva SIN**

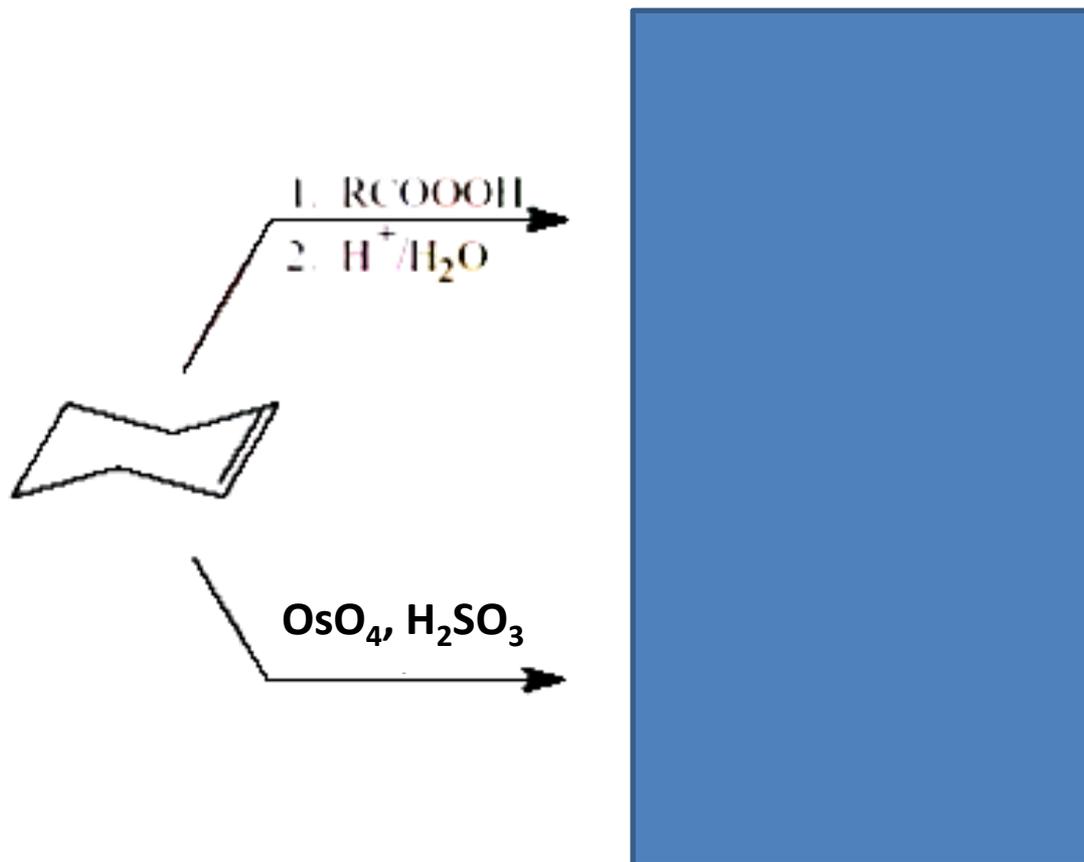


# Di-idrossilazione ANTI (formazione di glicoli)

L'idrolisi dei perossidi ottenibili dalla ossidazione degli alcheni con peracidi  $\text{RCOOOH}$ , porta ancora alla formazione di glicoli. La reazione di IDROLIS è **stereoselettiva ANTI**, per cui porta a risultati stereochimici opposti della preparazione dei glicoli con  $\text{OsO}_4\text{-H}_2\text{SO}_3$



E' anche **STEREOSPECIFICA**: da reagenti con diversa stereochimica si ottengono prodotti con diversa stereochimica



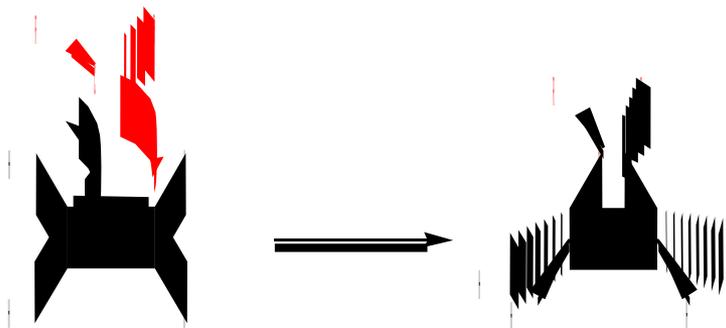
## ESERCIZIO

**Discutere la reazione del E-3,4-dimetil-3-esene secondo le due modalità operative riportate sopra**

# Ciclopropanazione (addizione di carbeni agli alcheni)

I carbeni sono specie elettricamente **neutre** con **6 elettroni** nel guscio esterno di valenza; sono intermedi **altamente reattivi (fortemente elettrofili)**.

Si aggiungono simmetricamente al doppio legame per formare ciclopropani



**Stereoselettiva SIN**

**Ciclopropano sostituito**

Si possono formare in tre modi:

- dal diazometano
- per  $\alpha$ -eliminazione, aloformio
- da ioduro di metilene e Zn(Cu) – (Simmons-Smith)

## - Per fotolisi o termolisi del diazometano



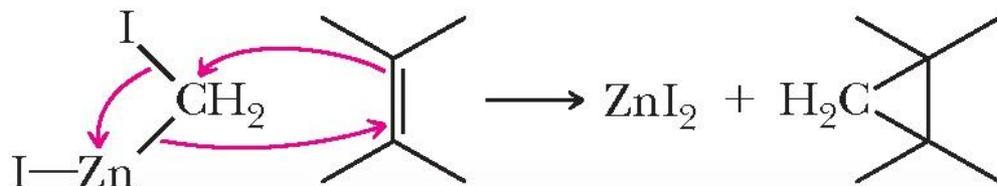
**Metilene**  
(il carbene  
più semplice)

Così reattivo che reagisce anche  
con C-H. Poco utile in sintesi

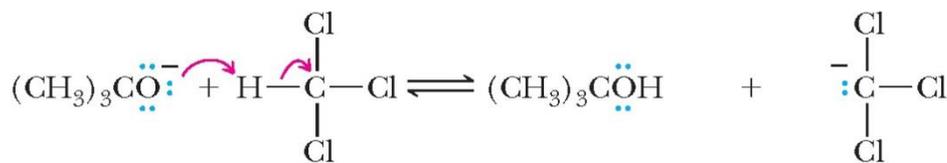
## - Per reazione Simmons-Smith



E' un carbenoide (precursore del  
carbene vero e proprio)

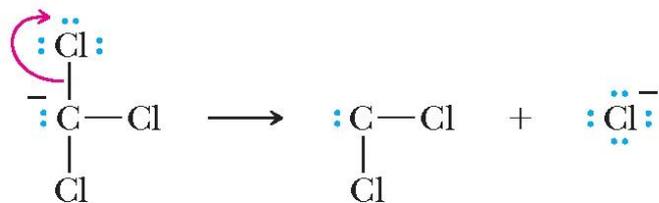


## - Per $\alpha$ -eliminazione dal cloroformio

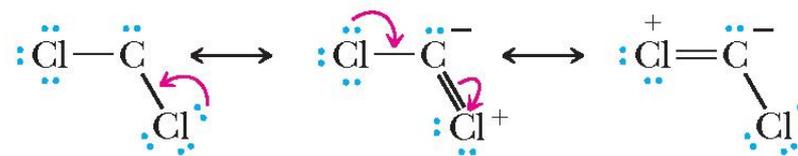


un **carbanione** (anione al carbonio)  
Sono le basi piú forti

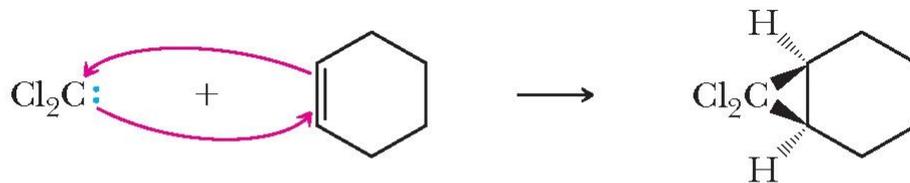
Anione triclorometiluro



Diclorocarbene



Diclorocarbene: piú stabile grazie  
alla risonanza del Cl

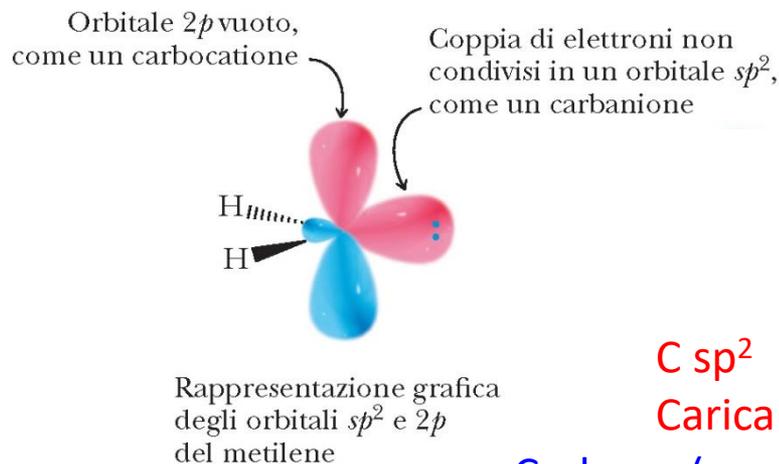
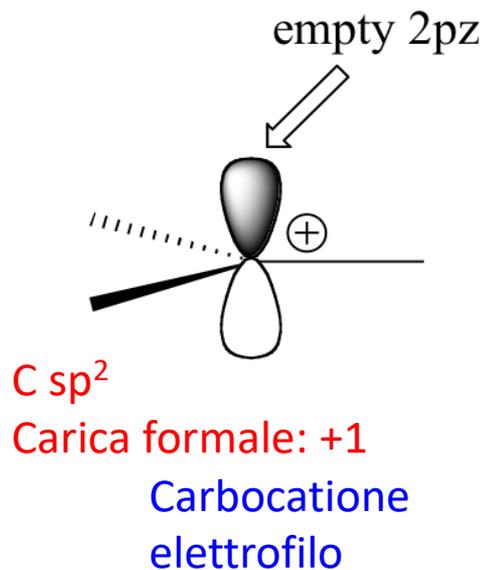
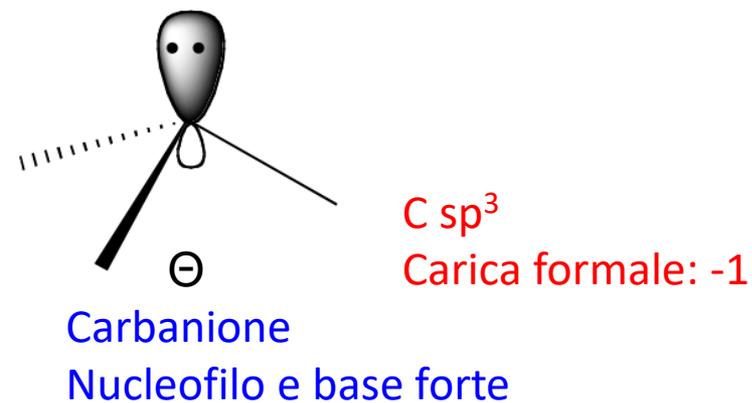
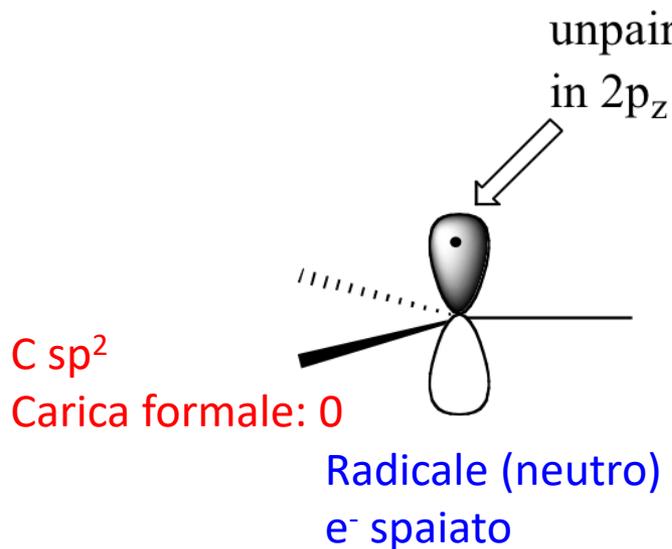


Diclorocarbene  
(elettrofilo)

Cicloesene  
(nucleofilo)

Diclorociclopropano

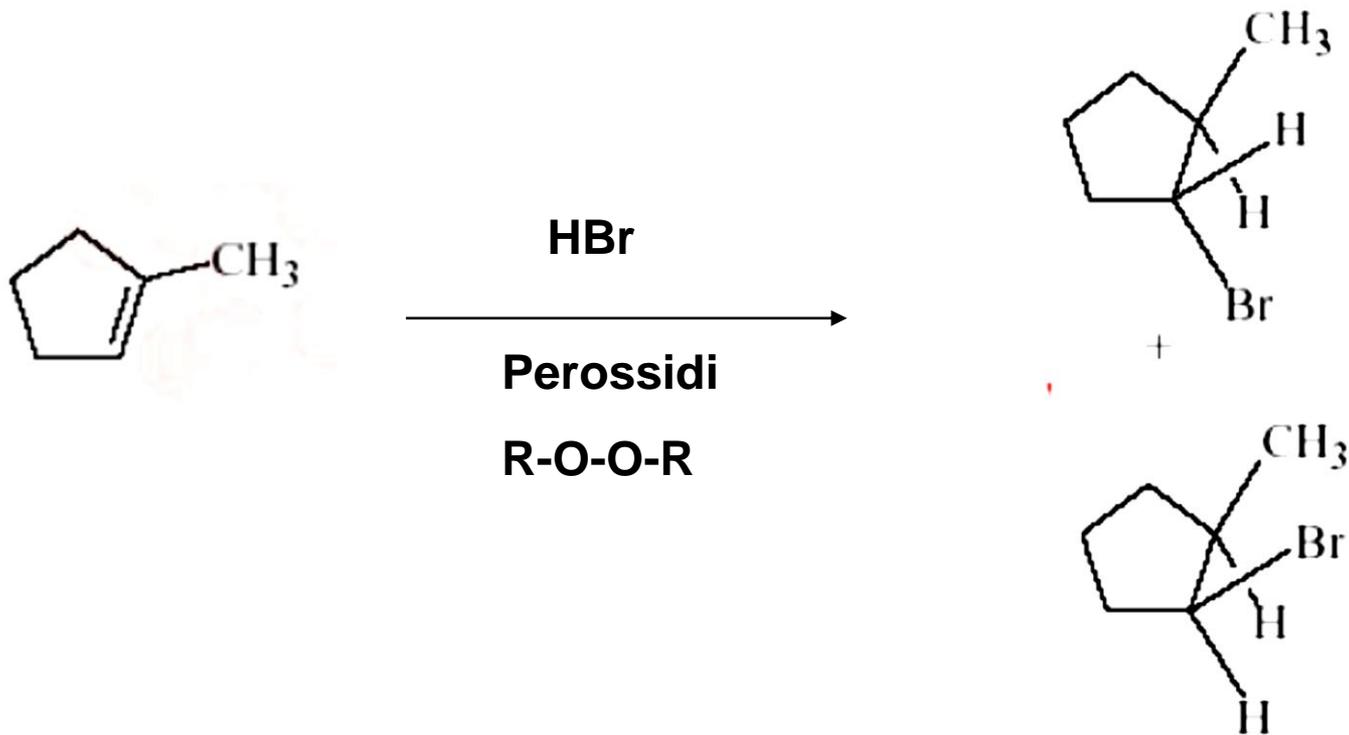
# INTERMEDI AL CARBONIO IN CHIMICA ORGANICA



# Addizione di HBr Anti-Markovnikov: il meccanismo omolitico

Osservazione sperimentale: quando HBr reagisce con un alchene in presenza di perossidi si osserva una addizione con regiochimica anti-Markovnikov.

La reazione non è stereospecifica

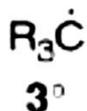
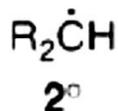
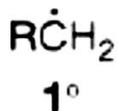


## DATI SPERIMENTALI:

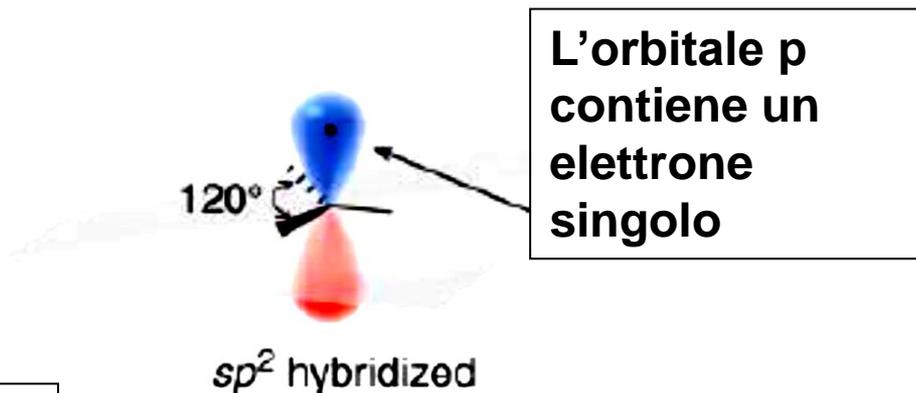
- Necessità della presenza di perossidi
- Solo HBr addiziona anti-Markovnikov
- O<sub>2</sub> blocca la reazione
- La reazione non è stereospecifica

## IPOSTESI: i perossidi sono iniziatori di una reazione a catena con intermedi radicalici

### Classificazione dei radicali



La stabilità dei radicali cresce al crescere del numero di sostituenti alchilici

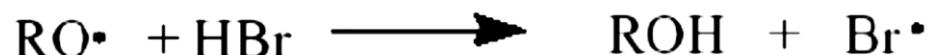


# IPOTESI DI MECCANISMO

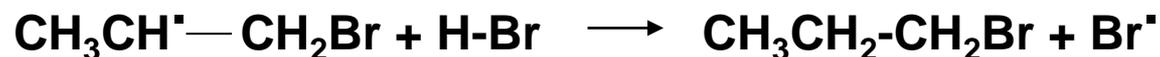
I perossidi attraverso la rottura omolitica generano intermedi radicalici che con HBr formano il radicale Br<sup>•</sup>

**Fase d'inizio** di una reazione radicalica a catena -O-O- = ca. 50 Kcal/mol

Si rompe un legame debole



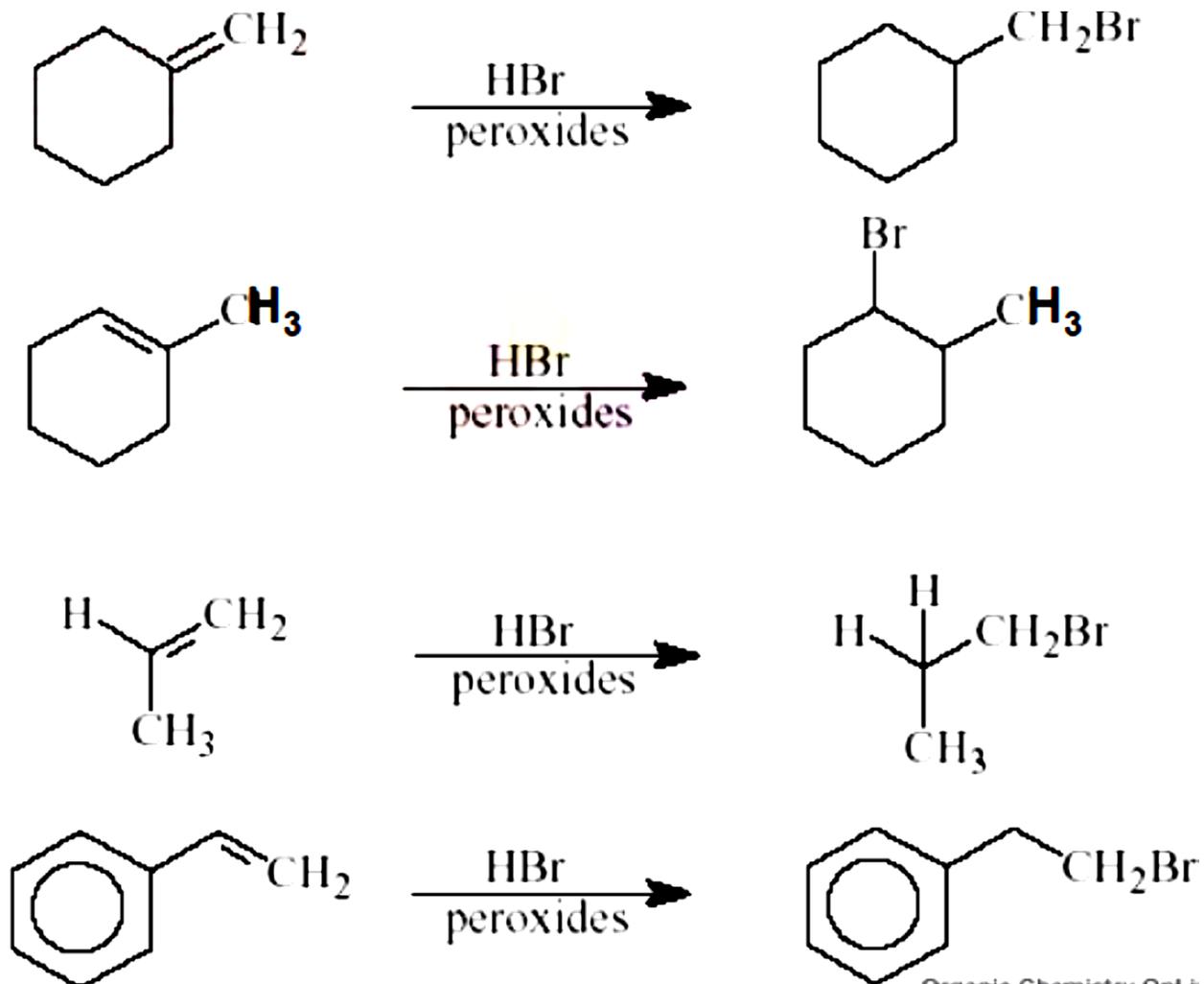
**Propagazione:**  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}^{\bullet} \xrightarrow{\text{RDS}} \text{CH}_3\text{CH}^{\bullet}-\text{CH}_2\text{Br}$  (stadio lento)



**Terminazione:** Incontro fra 2 Radicali (2 catene cessano)

La reazione di un radicale con ossigeno (un biradicale nel suo stato elettronico di base) non è altro che una reazione di terminazione tra 2 radicali.

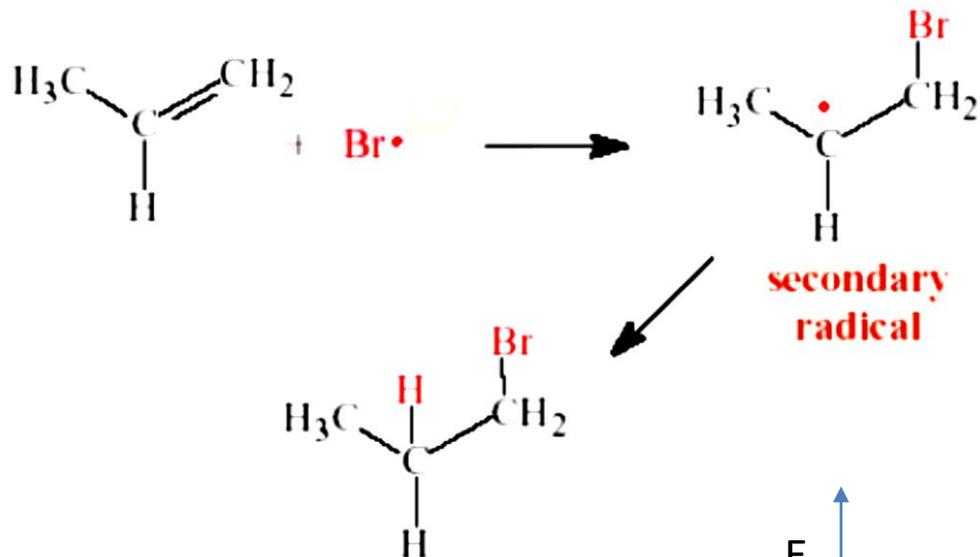




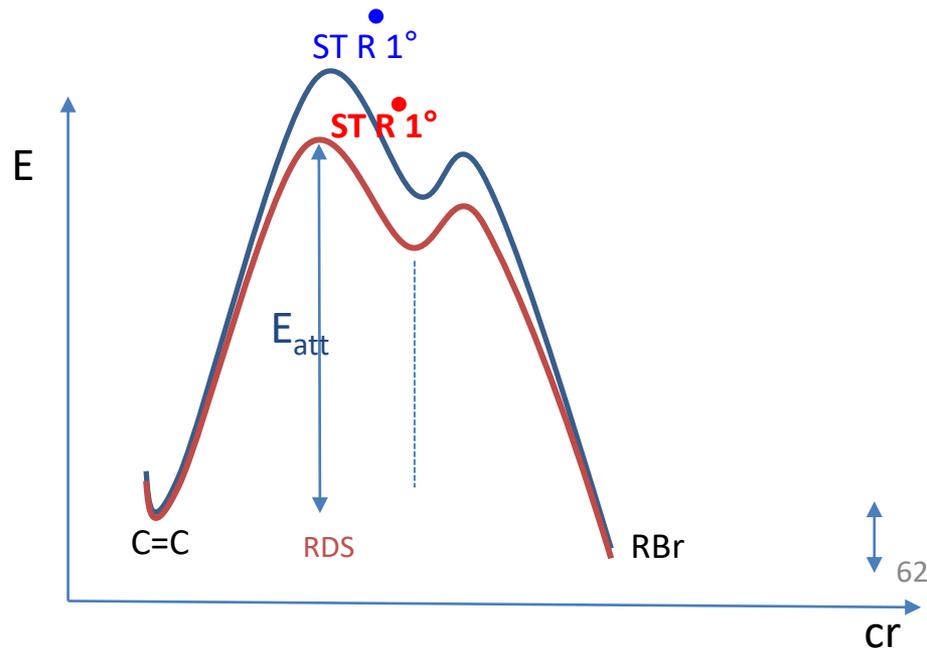
Indicare anche i prodotti dell'addizione in assenza di perossidi (reazione ionica)

L'addizione avviene tra il radicale bromo e l'alchene in modo da formare sul C il radicale più stabile.

**(Nota il parallelismo tra la stabilità dei radicali e dei carbocationi)**



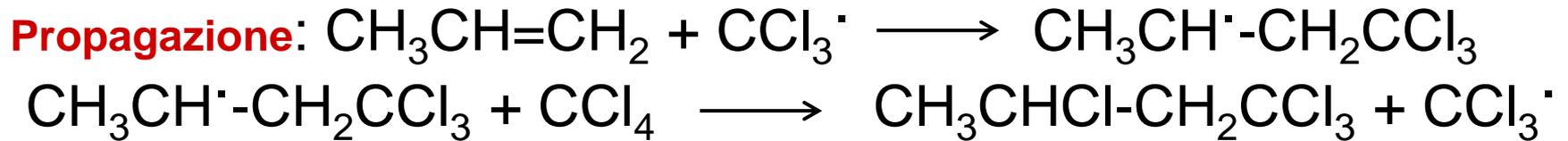
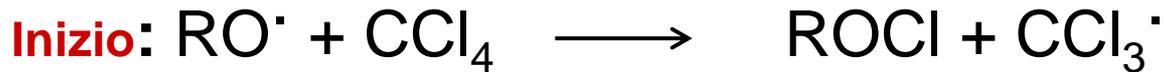
Il radicale è planare e quindi la reazione non sarà stereospecifica



**Intermedio radicalico più stabile si forma più velocemente (E<sub>a</sub> più bassa - Velocità relative di due processi competitivi determinano la regiochimica)**

Per via radicalica si possono ottenere reazioni di addizione che non sono possibili per via eterolitica.

Per esempio si può addizionare  $\text{CCl}_4$  o  $\text{CBrCl}_3$  (meccanismo radicalico a catena - Iniziatori RO-OR)



Se invece di  $\text{CCl}_4$  faccio reagire  $\text{CBrCl}_3$



Scrivere il meccanismo a catena che porta al prodotto riportato sopra. 63

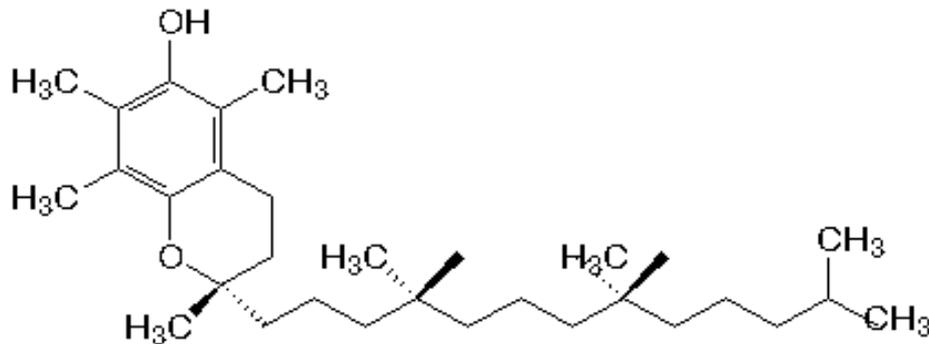
# REAZIONI RADICALICHE : ANTIOSSIDANTI

Un antiossidante è una sostanza che ferma l'ossidazione

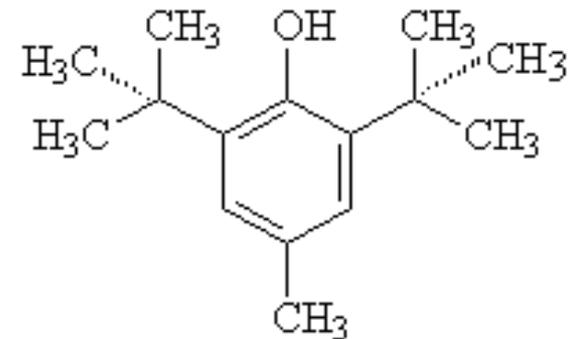
In natura sono presenti antiossidanti come la Vitamina E che previene le reazioni radicaliche che danneggiano le cellule.

Antiossidanti sintetici come il BHT sono aggiunti alle confezioni e ai cibi per prevenirne l'ossidazione.

Sono inibitori radicalici poiché terminano i meccanismi di propagazione a catena reagendo con i radicali.



Vitamin E (α-tocopherol)



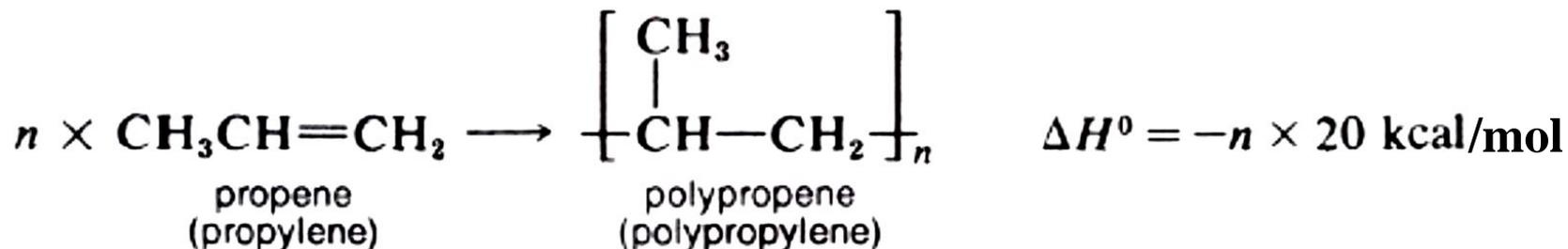
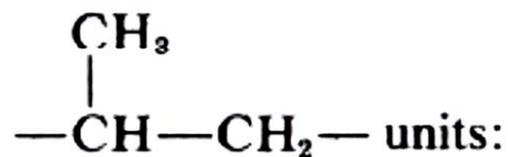
BHT

butylated hydroxytoluene

2001 A.M. Helmensline  
Licensed to About, Inc.

# POLIMERIZZAZIONE DEGLI ALCENI

Una delle reazioni industriali più importanti degli alcheni è la loro conversione in composti ad alto peso molecolare o POLIMERI. Sono molecole a lunga catena con unità strutturali che si ripetono. Ad esempio per il Propene:



La polimerizzazione è regiospecifica: se chiamiamo CH<sub>2</sub>- la testa e CH<sub>3</sub>CH- la coda del monomero, si osserva la formazione di legami C-C **solo** tra la testa di un monomero e la coda del successivo.

## Alkene Monomers and Their Polymers

Monomer	Formula	Type of addition polymerization	Polymer or Trade Name	Uses
ethene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	radical (high pressure), coordination	polyethene	film, containers, piping
chloroethene (vinyl chloride)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	radical	polyvinyl chloride (PVC)	film, insulation, piping, leatherette
fluoroethene	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	radical	Tedlar	coatings
chlorotrifluoroethene	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	radical	Kel-F	gaskets, insulation
tetrafluoroethene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	radical	Teflon	gaskets, valves, insulation, coatings
propene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	coordination	polypropene, Herculon	fibers, molded articles
2-methylpropene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	cationic	Vistanex, Oppanol, butyl rubber	pressure-sensitive adhesives
styrene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	radical	polystyrene	molded articles
propenenitrile (acrylonitrile)	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	radical	Orlon, Acrlan	acrylic fibers
methyl 2-methyl- propenoate (methyl methacrylate)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	radical anionic	Lucite, Plexiglas	coatings, molded articles

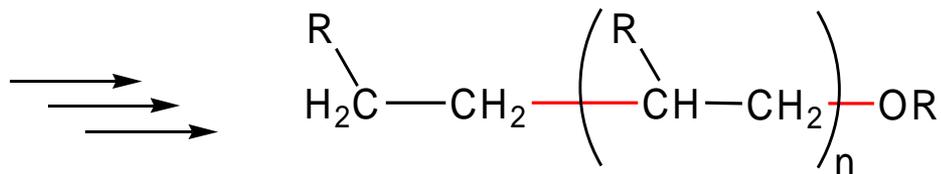
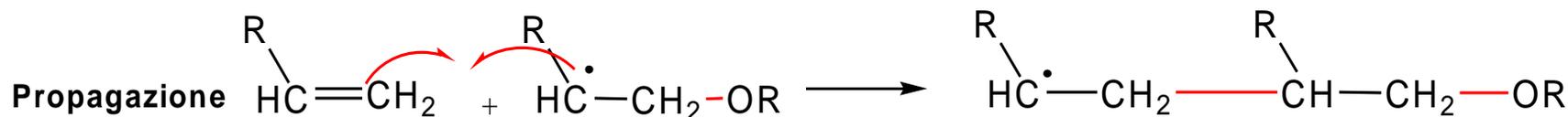
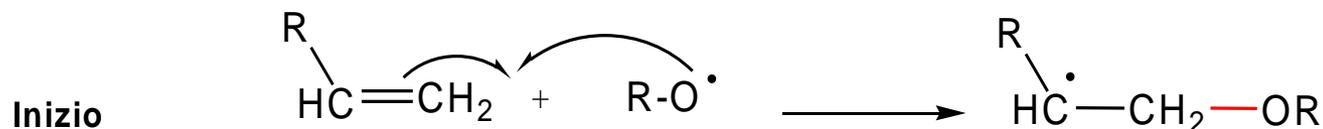
<i>Nome</i>	<i>Formula</i>	<i>Polimero</i>	<i>Nome comune del polimero</i>
Etilene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Polietilene
Cloruro di vinile	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   Cl	Cloruro di polivinile, PVC
Stirene	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   	Polistirene
Acrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   CN	Orlon
Propilene	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$   CH <sub>3</sub>	Polipropilene
Metacrilato di metile	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\left( \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n-$	Plexiglas, Leucite
Tetrafluoroetilene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	Teflon, PTFE

# Polimerizzazione degli alcheni - Vari possibili meccanismi

Polimerizzazioni di addizione possono essere di tipo:

- 1- **Radicalico** (Intermedi = radicali al C)
- 2 - **Cationico** (Intermedi = carbocationi)
- 3 - **Anionico** (Intermedi = carbanioni)
- 4 - **Coordinativo** (atomo di metallo coordinante, Zigler - Natta)

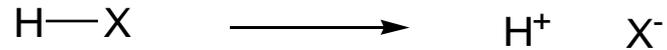
Es. Mecc. radicalico: (Iniziatore  $\text{RO-OR} \longrightarrow 2 \text{RO}^\bullet$ )



Il processo si ripete più di  $10^4$  volte ( $\text{PM} > 10^6$ )

Addizione regiospecifica Testa – Coda (**si forma il radicale più stabile**)

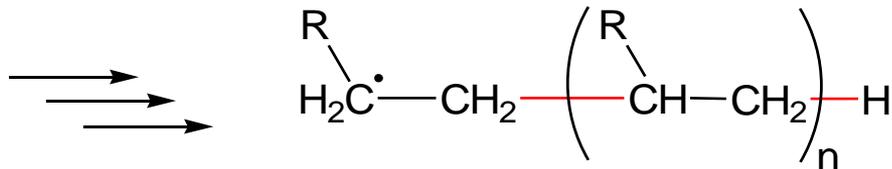
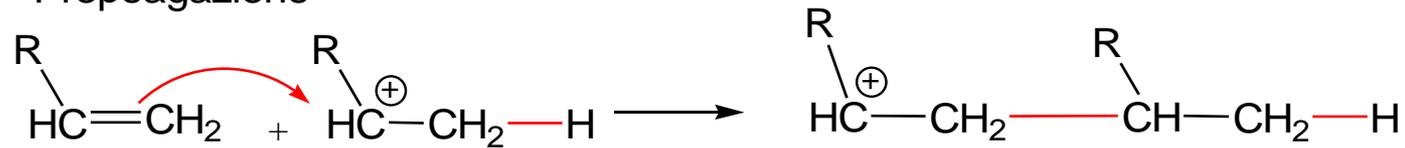
## Polimerizzazione cationica



Inizio

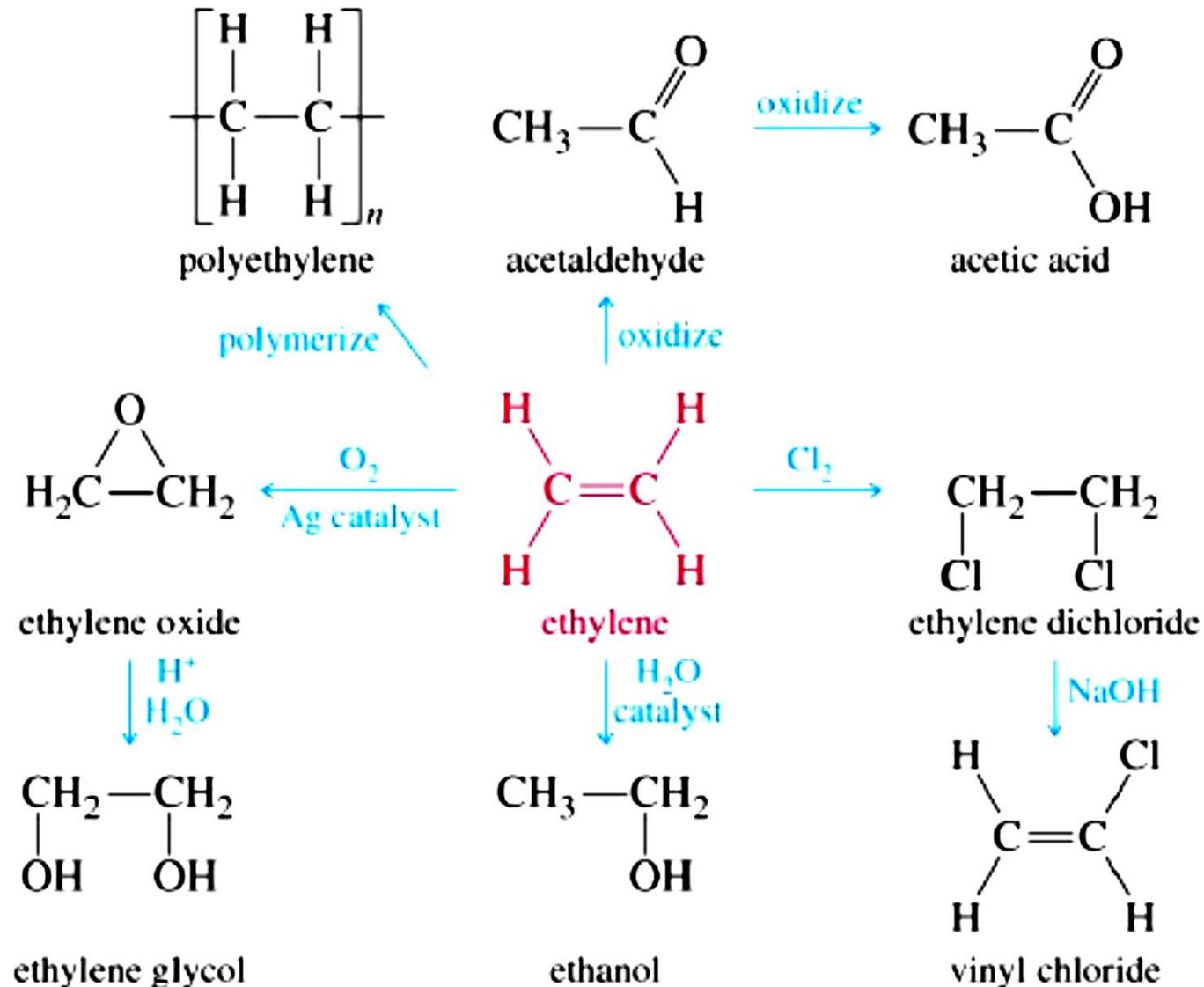


Propagazione



Addizione regiospecifica Testa – Coda  
**(si forma il carbocatione più stabile)**

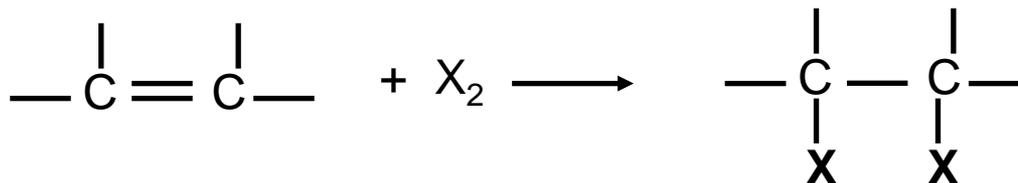
# USI INDUSTRIALI DELL'ETILENE



# SOMMARIO REAZIONI DEGLI ALCENI

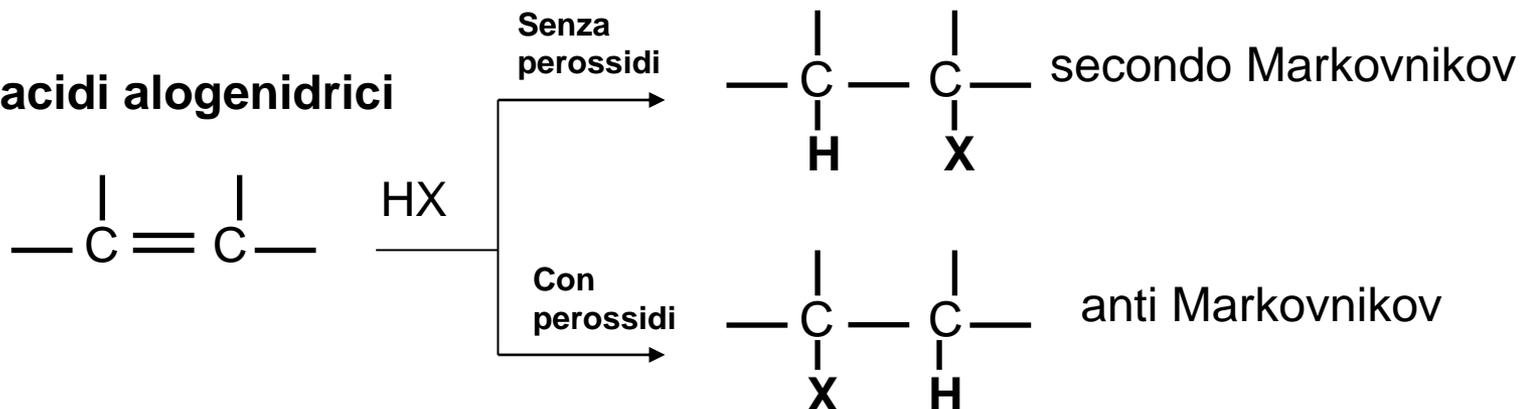
## Reazioni di addizione

1. Addizione di idrogeno- idrogenazione catalitica alchene + H<sub>2</sub>    alcano

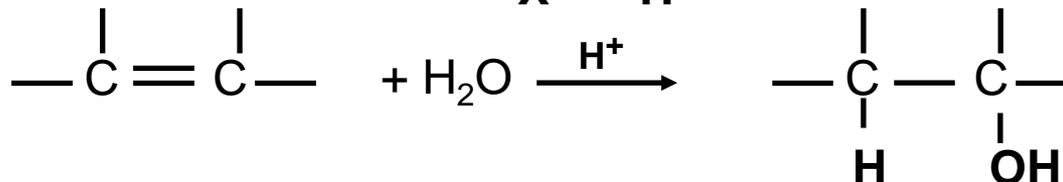


2. Addizione di alogeni

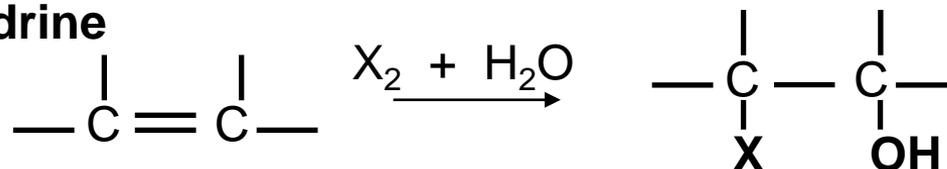
3. Addizione di acidi alogenidrici



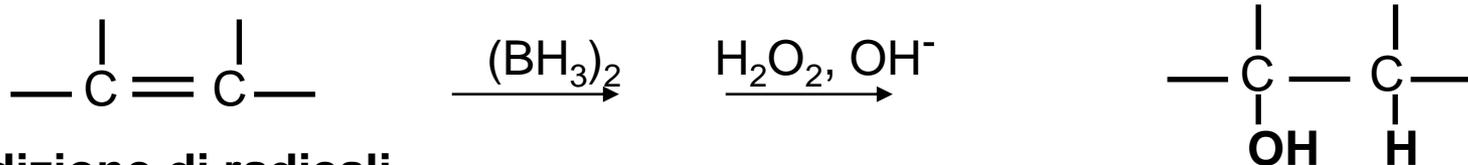
4. Addizione di H<sub>2</sub>O



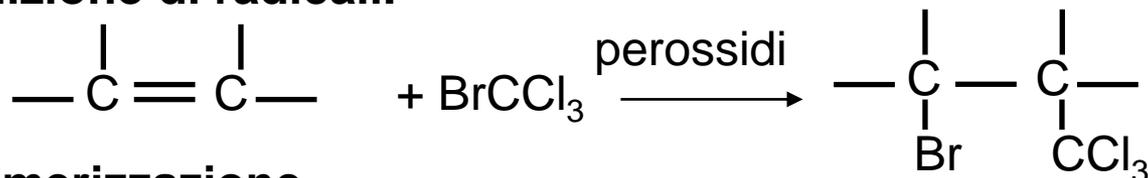
5. Formazione di aloidrine



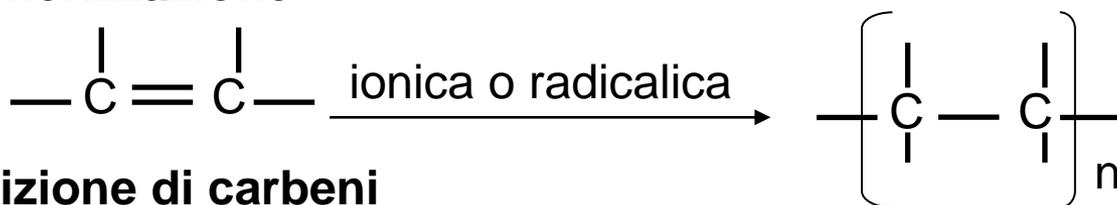
## 6. Idroborazione - ossidazione



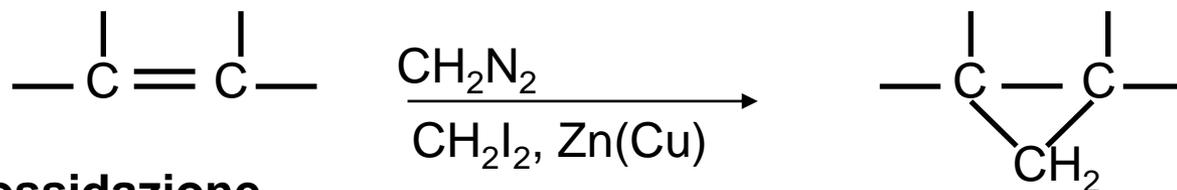
## 7. Addizione di radicali.



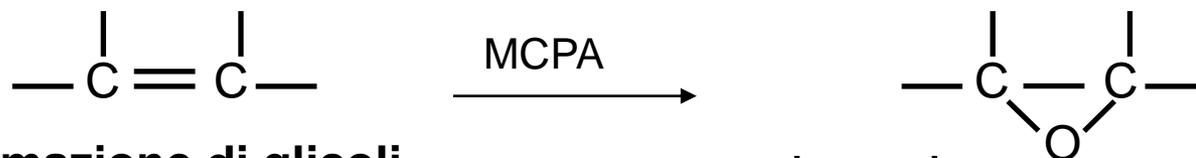
## 8. Polimerizzazione



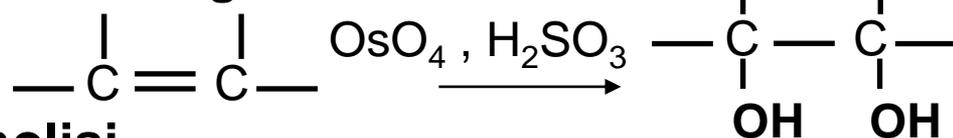
## 9. Addizione di carbeni



## 10. Epossidazione



## 11. Formazione di glicoli



## 12. Ozonolisi

