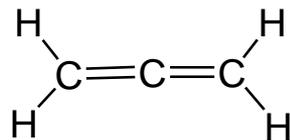
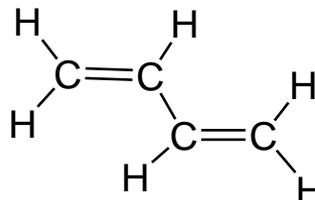


## Dieni/polieni isolati, coniugati o cumulati

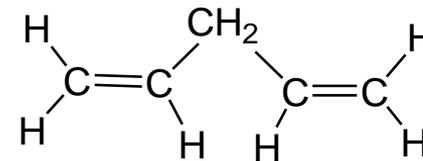
Contengono due o più doppi legami C=C



cumulati



coniugati



isolati

I coniugati sono comuni e hanno proprietà particolari (si comportano come un gruppo funzionale unico invece che come due C=C isolati).

## Calori di idrogenazione e stabilità

		$\Delta H_H$ (kcal/mol)
n.c.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	60,8
n.c.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	60,5
c.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	57,1
c.	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	54,1
c.	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	57,1
	$\text{R}-\text{CH}=\text{CHCH}_2$	28-30

$\Delta H_H$  (kcal/mol)

n.c. = non coniug



c. = coniugato  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

60,8

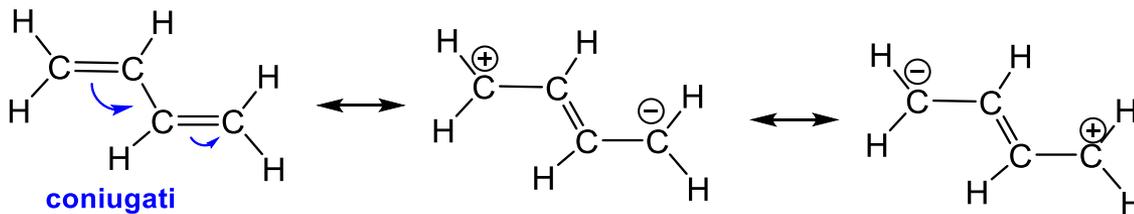
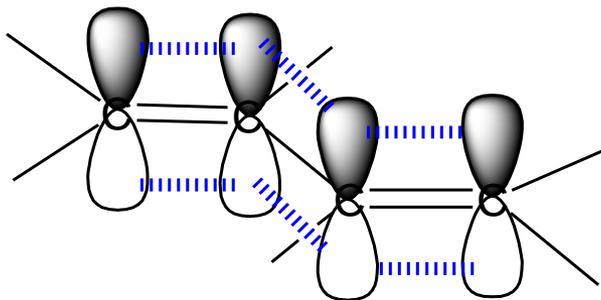
54,1



Per dieni non coniugati (n.c.) vale la regola di additività  $2 \times 30 \sim 60$  kcal/mol

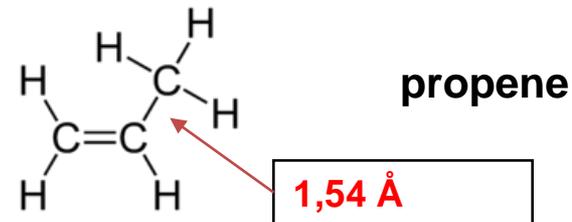
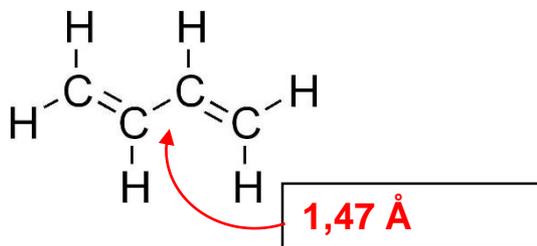
Per dieni coniugati (c.) i valori di  $\Delta H_H$  sono 3-4 kcal/mol più bassi

## Risonanza nei dieni coniugati

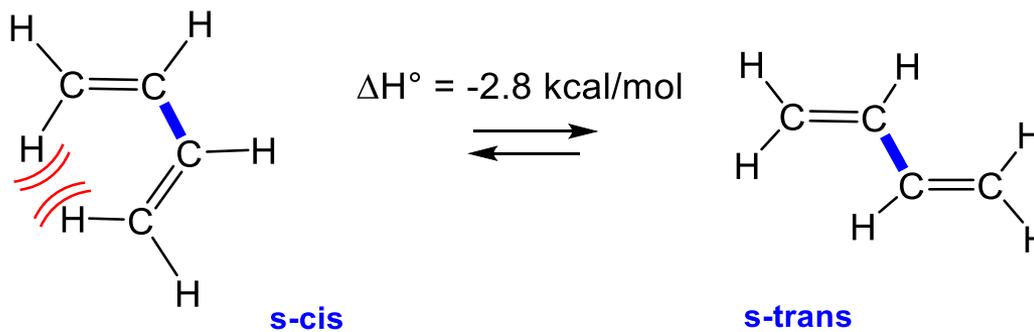


Come se fosse un unico orbitale esteso sui 4 atomi di C

## 1,3-butadiene



## Conformazione dei dieni coniugati



s sta per sigma

# ASSORBIMENTO UV

Table 8.3 Values of  $\lambda_{\max}$  and  $\epsilon$  for Ethylene and Conjugated Dienes

Compound	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$
<chem>H2C=CH2</chem>	165	15,000
<chem>CH2=CH-CH=CH2</chem>	217	21,000
<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	256	50,000
<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	290	85,000
<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	334	125,000
<chem>CH2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH2</chem>	364	138,000

**CAROTENE: 11 C=C coniugati**

**Color arancio**

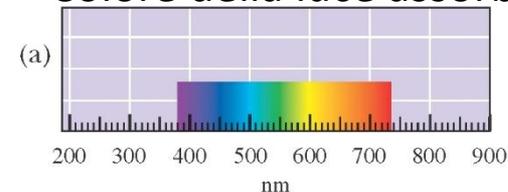
**Visibile da 400 nm**

Table 8.4 Dependence of the Color Observed on the Wavelength of Light Absorbed

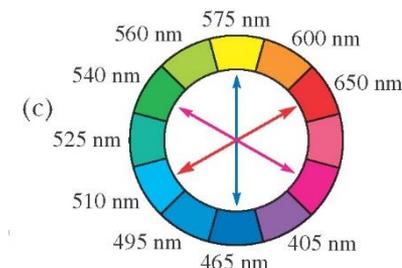
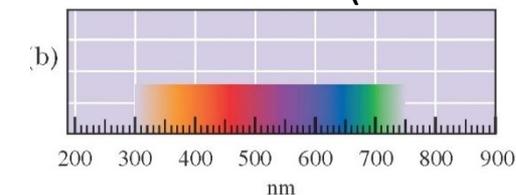
Wavelengths absorbed (nm)	Observed color
380–460	yellow
380–500	orange
440–560	red
480–610	purple
540–650	blue
380–420 and 610–700	green

All'aumentare della coniugazione aumenta  $\lambda$  quindi diminuisce la frequenza e l'Energia; le molecole sono più stabili.

Colore della luce assorbita



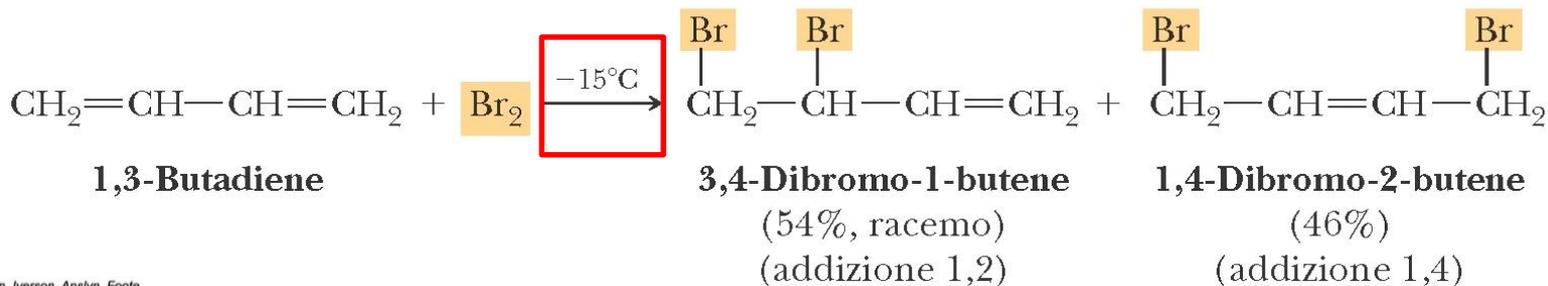
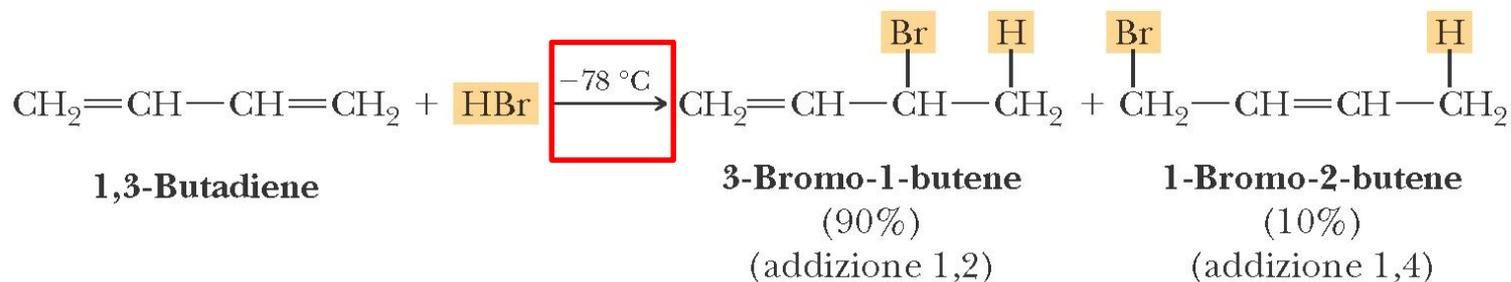
Colore riflesso (osservato)



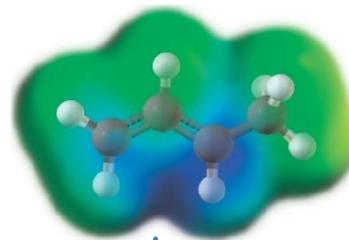
Le frecce colorate sono complementari

# DIENI **NON** CONIUGATI $\longrightarrow$ STESSA REATTIVITA' DEGLI ALCENI

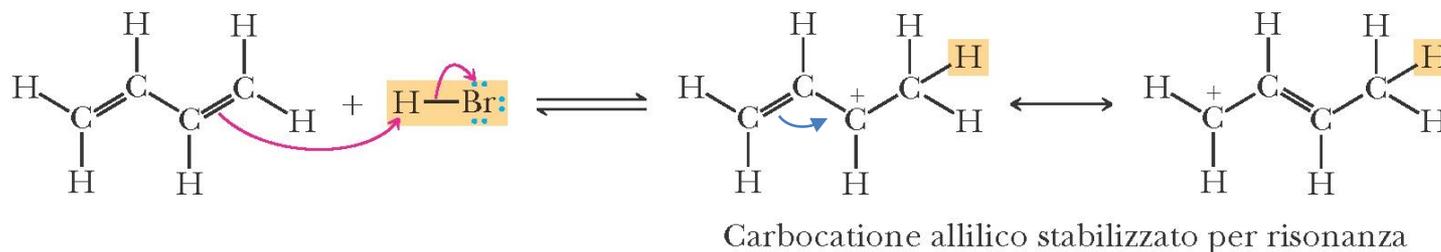
DIENI **CONIUGATI**  $\longrightarrow$  REATTIVITA' SIMILE ad ALCENI ma come se fosse UN UNICO GRUPPO FUNZIONALE



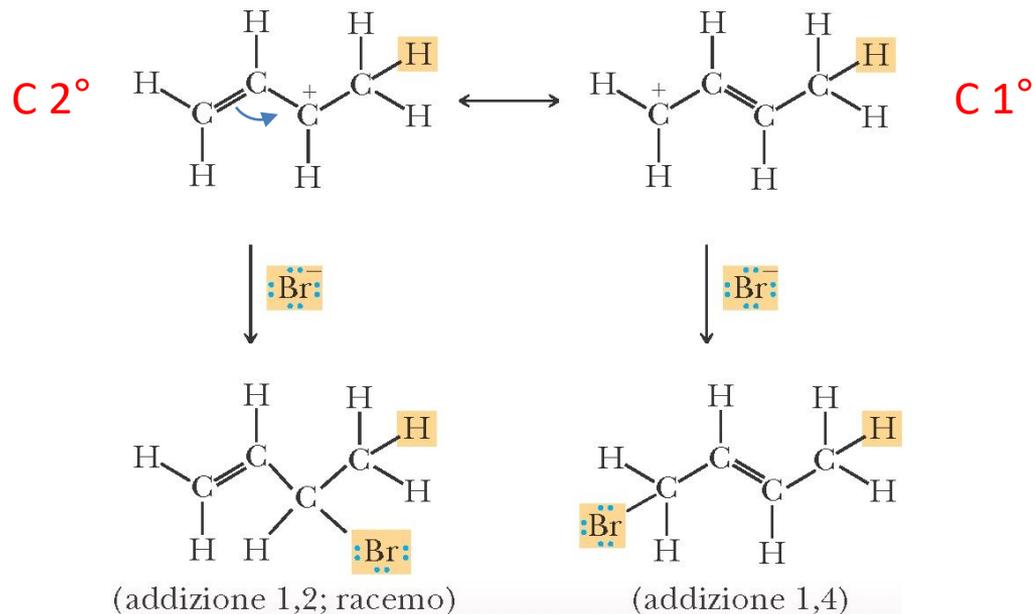
# Meccanismo addizione 1,2 e 1,4



1° Stadio: addizione di H<sup>+</sup>

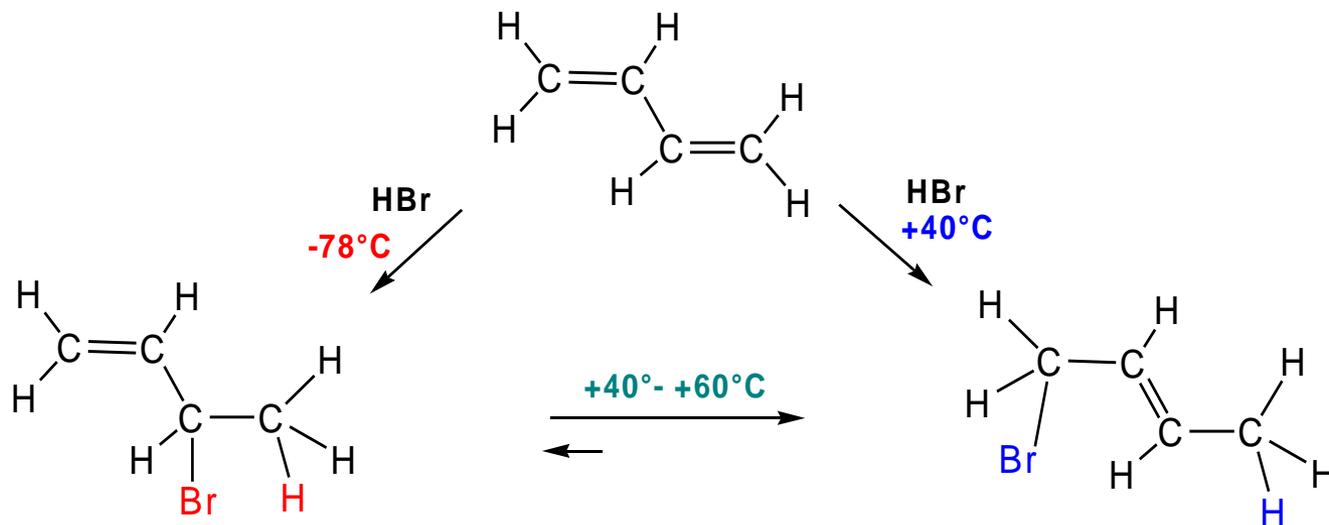


2° Stadio: formazione del legame tra elettrofilo e nucleofilo



## Osservazioni sperimentali

1. Per addizione di HBr a  $-78^{\circ}\text{C}$  e di  $\text{Br}_2$  a  $-40^{\circ}\text{C}$  il prodotto favorito è **addizione 1,2**
2. Per addizione di HBr o di  $\text{Br}_2$  a T  $+40 \div +60^{\circ}\text{C}$  il prodotto favorito è **addizione 1,4**
3. Lasciando il prodotto addizione **1,2** scaldare ad alta temperatura converte in **1,4**

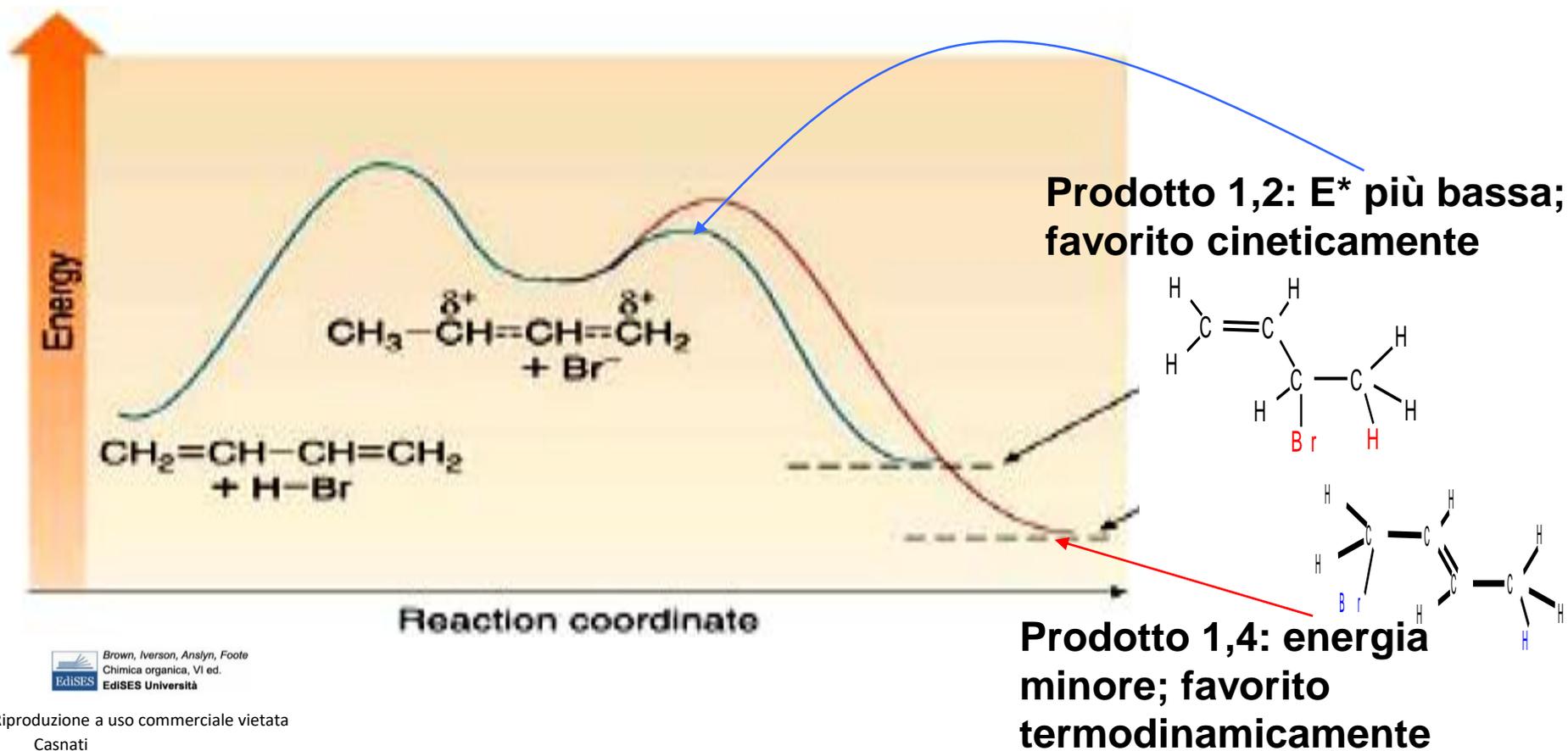


A basse T sono favorite reazioni più veloci  
**più veloce a formarsi**  
viene da carbocatione  $2^{\circ}$  (+ stabile, +veloce)  
**PRODOTTO CINETICO**

alchene più sostituito  
**più stabile termodinamicamente**  
viene da carbocatione  $1^{\circ}$  (più lento)  
**PRODOTTO TERMODINAMICO**

Già a  $40^{\circ}\text{C}$  gli urti tra le molecole possono consentire la rottura del legame C-Br del prodotto 1,2 e riformare il carbocatione allilico portando al prodotto più stabile termodinamicamente 1,4

# PRODOTTO CINETICO E TERMODINAMICO NELL'ADDIZIONE DI HBr AD UN DIENE

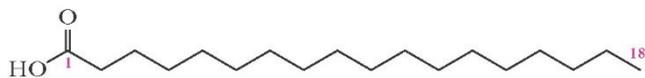


Spesso in Chimica Organica il prodotto più stabile si forma anche più velocemente ma questo non è il caso dell'addizione di HBr o Br<sub>2</sub> ai dieni

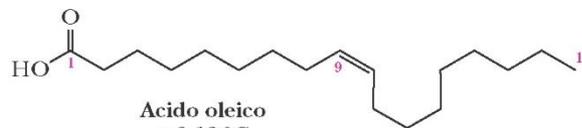
# Autossidazione radicalica

Autossidazione perché non sono richiesti reagenti ma solo **ossigeno dell'aria**.

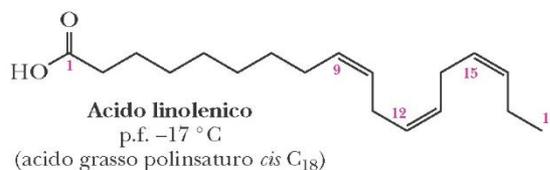
Molto importante per alimenti e materiali. Esemplichiamo per **acidi grassi polinsaturi**



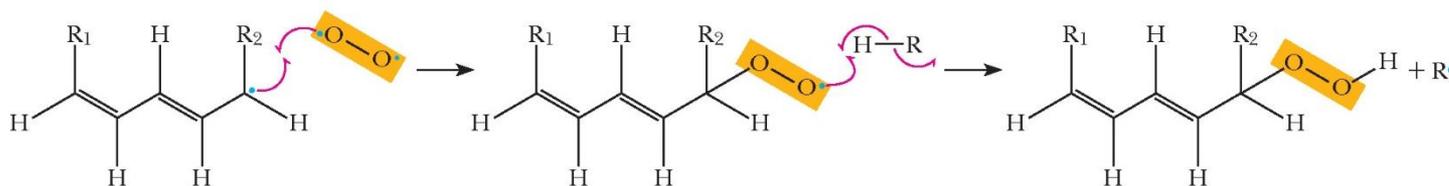
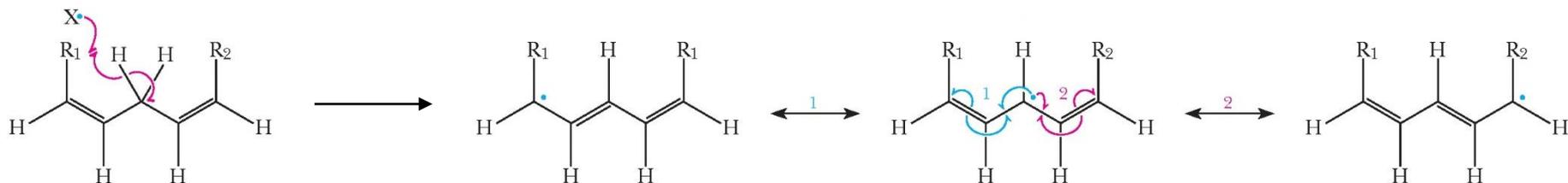
**Acido stearico**  
p.f. 70 °C  
(acido grasso saturo C<sub>18</sub>)



**Acido oleico**  
p.f. 13 °C  
(acido grasso monoinsaturo *cis* C<sub>18</sub>)



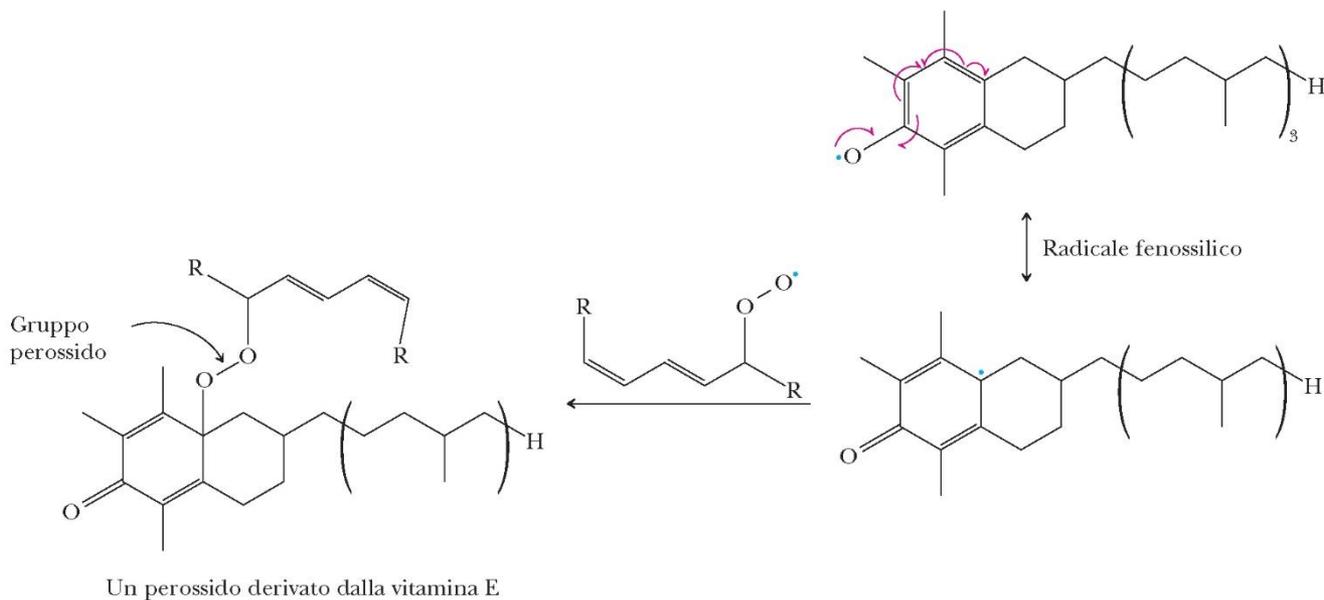
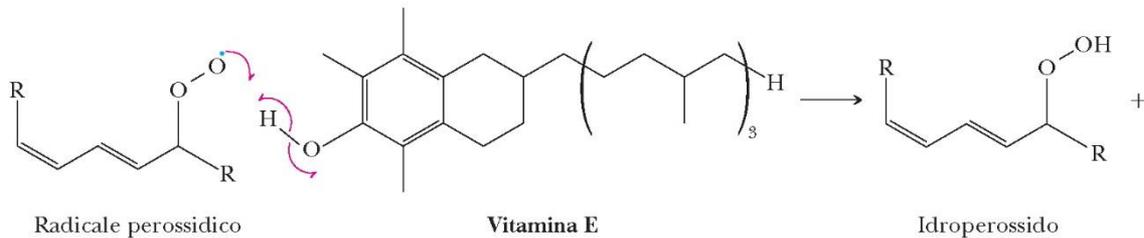
**Acido linolenico**  
p.f. -17 °C  
(acido grasso polinsaturo *cis* C<sub>18</sub>)



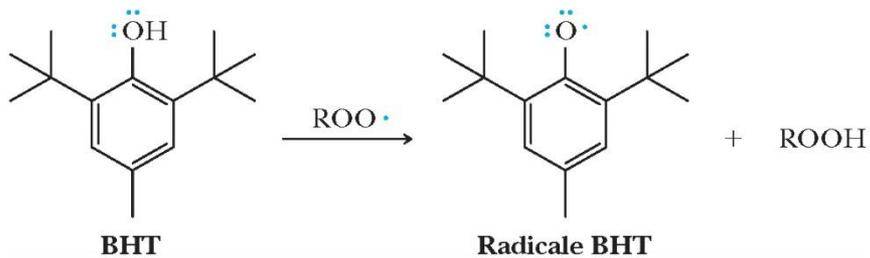
Radicale perossidico

Idroperossido

→  
→  
Aldeidi e acidi carbossilici  
(impartiscono odore di rancido ad olio)

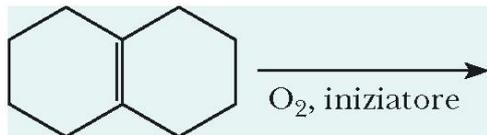


Brown, Iverson, Anslyn, Foote  
 Chimica organica, VI ed.  
 Edises Università

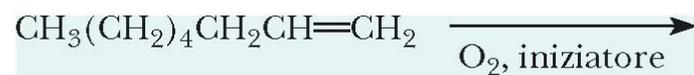
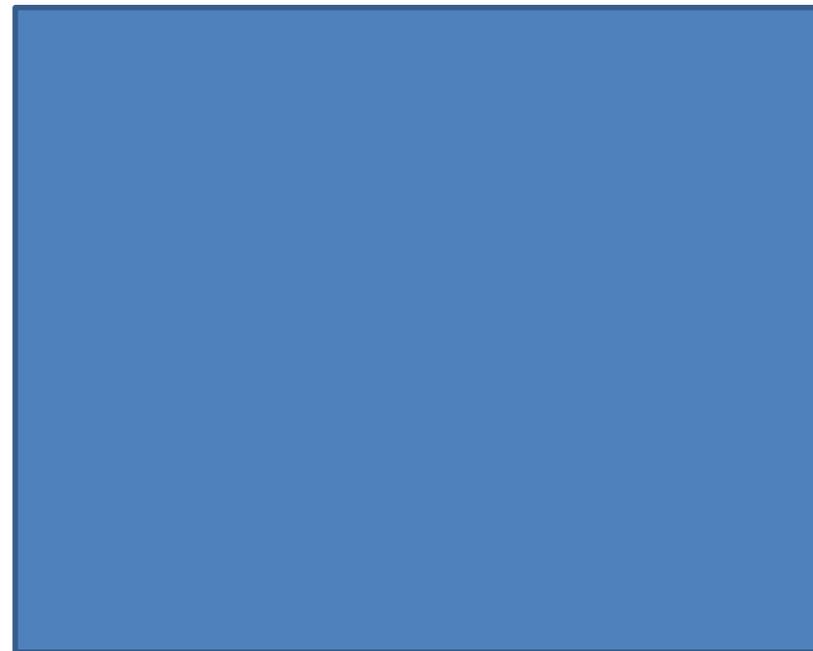


Brown, Iverson, Anslyn, Foote  
 Chimica organica, VI ed.  
 Edises Università

## Esercizi: individuare i prodotti prevalenti che si formano



 *Brown, Iverson, Anslyn, Foote*  
Chimica organica, VI ed.  
EdiSES Università

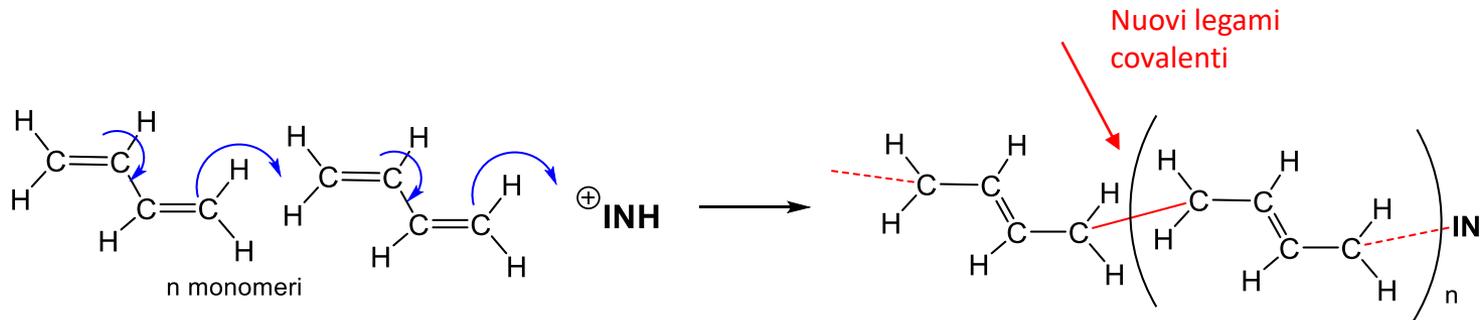


 *Brown, Iverson, Anslyn, Foote*  
Chimica organica, VI ed.  
EdiSES Università

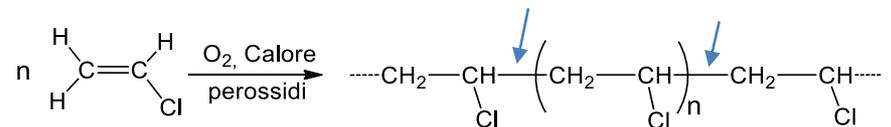
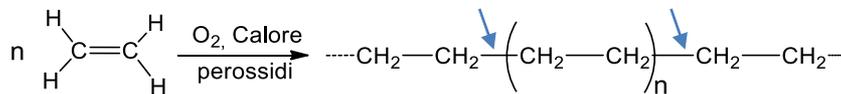
## Polimerizzazione di dieni

Polimeri macromolecole ottenute per formazione di legami C-C tra monomeri  
Alcuni dei polimeri naturali sono le proteine, i polisaccaridi e gli acidi nucleici  
Polimeri sintetici sono invece gli elastomeri, fibre, materie plastiche.

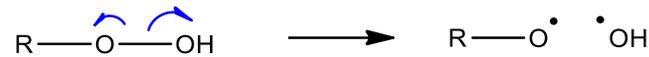
Come per dieni si possono ottenere **diversi tipi di polimerizzazioni**: anioniche, cationiche, radicaliche.... etc... a seconda delle condizioni e **iniziatore** utilizzati



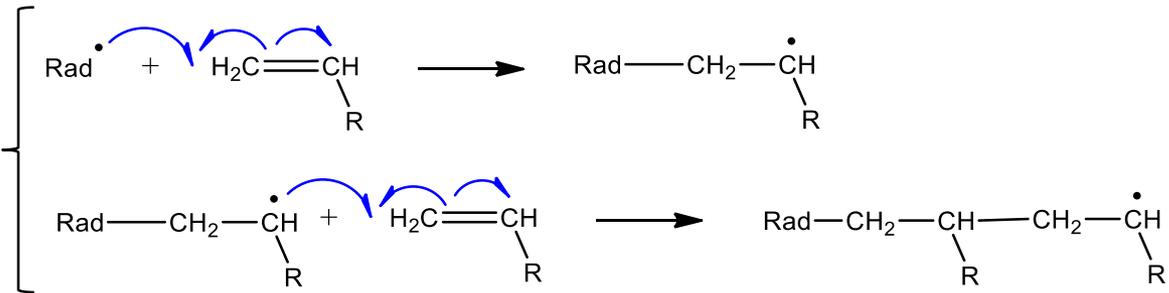
Spesso la polimerizzazione la si conduce per via radicalica



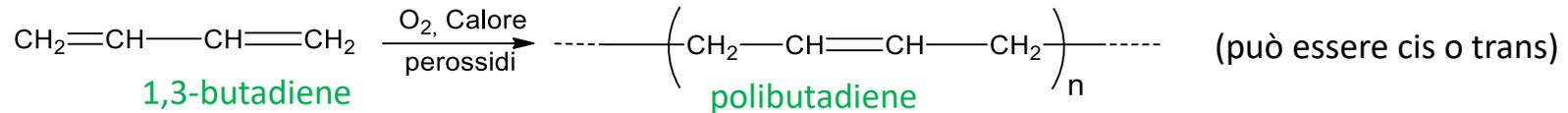
iniziazione da perossido



propagazione della catena

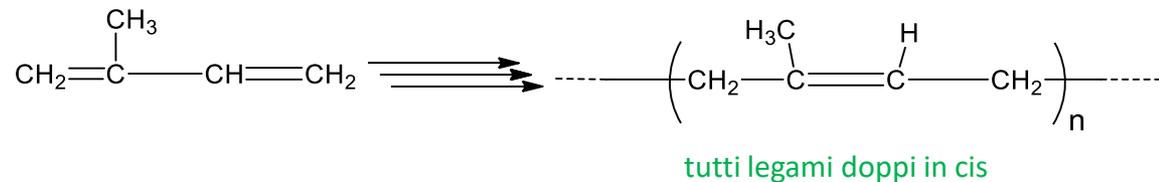


Gomme per pneumatici

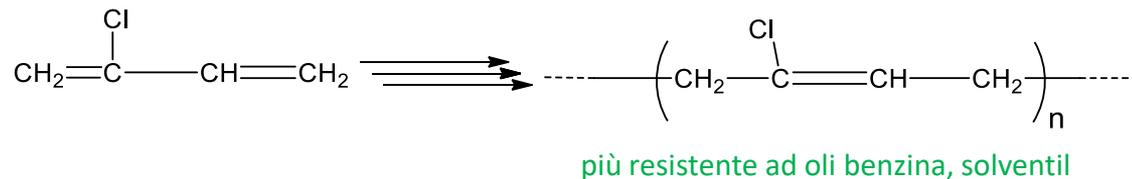


Gomma naturale

dalla polimerizzazione dell'isoprene

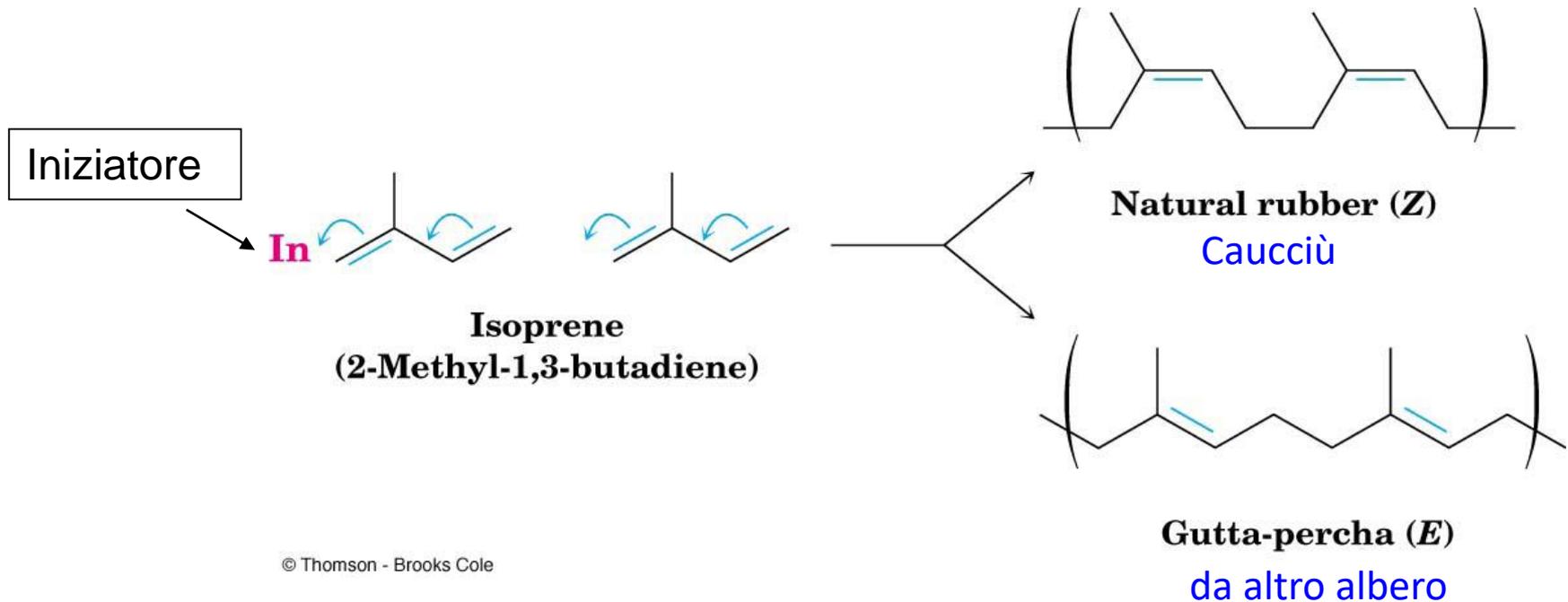


Policloroprene (Neoprene)



# Gomma naturale

- Proviene da *Ficus elastica* (una pianta)
- E' costituita da unità di 5C (isoprene) che si ripete con un doppio legame C=C (Z)
- E' un polimero testa-coda dell'isoprene (2-metil-1,3-butadiene)



© Thomson - Brooks Cole

# Processo di Vulcanizzazione

- La gomma naturale e sintetica sono troppo morbide per essere utilizzate
- Charles Goodyear scoprì che si potevano ottenere prodotti più rigidi scaldando in presenza di piccole quantità di zolfo
- Lo zolfo forma ponti tra le catene idrocarburiche

