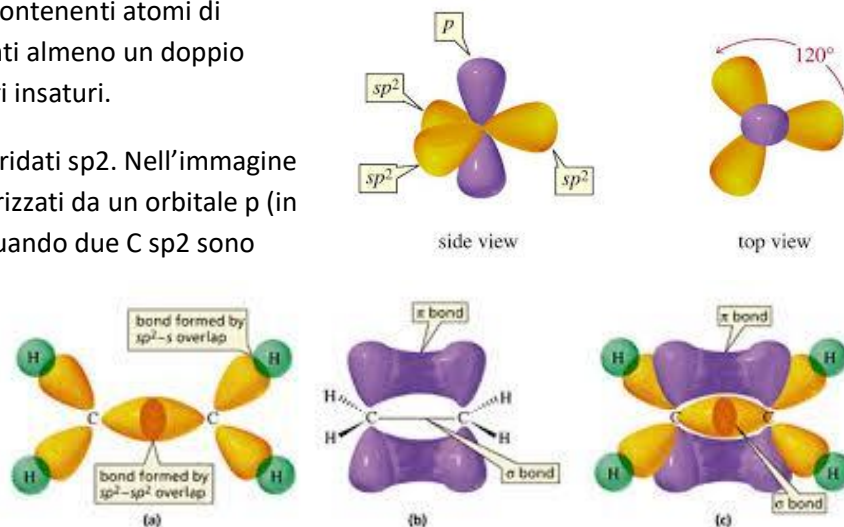


Lezione 8

Alcheni

Gli alcheni sono composti organici contenenti atomi di carbonio C ed idrogeno H, contenenti almeno un doppio legame C=C. Sono quindi idrocarburi insaturi.

I carboni del doppio legame sono ibridati sp^2 . Nell'immagine vediamo come i C sp^2 siano caratterizzati da un orbitale p (in viola) e tre orbitali sp^2 (in giallo). Quando due C sp^2 sono appaiati, può realizzarsi il legame π tra gli orbitali p dei due atomi, e un legame σ tra due orbitali sp^2 , uno per ciascun C.



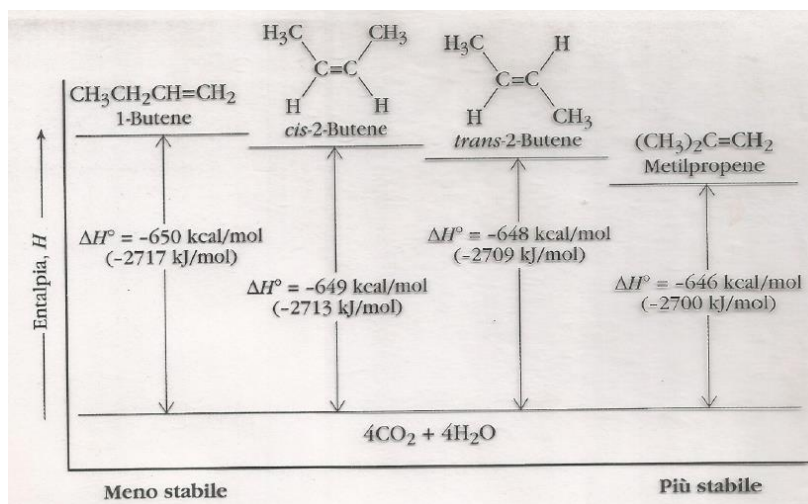
Possono assumere stereochimica

E, se i sostituenti a maggiore
priorità dei due C del doppio

legame si trovano da parti opposte (trans), mentre assumono configurazione Z se i sostituenti prioritari sono dalla stessa parte (cis).

Gli alcheni sono apolari, quindi le interazioni tra essi sono interazioni di Van der Waals (interazioni idrofobiche).

La posizione del doppio legame e dei sostituenti (Z o E) influenza la stabilità dei composti che si formano, a parità di costituenti (isomeri costituzionali).

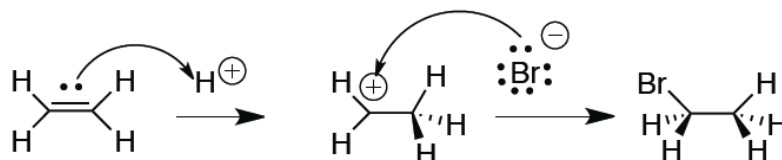


Reattività

La reattività di un alchene è data dal legame π del doppio legame. L'energia del legame π è inferiore a quella del legame σ , per una energia totale del doppio legame C=C di circa 150 kcal/mole.

Il doppio legame è una zona elettronica, che può essere attaccata da un elettrofilo, ad esempio H^+ .

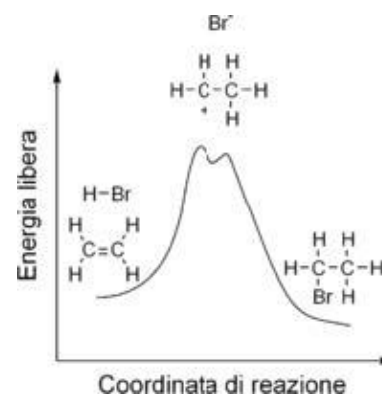
La reazione tra un alchene ed un elettrofilo causerà la rottura del legame π tra i due C, e si forma un legame σ tra l'elettrofilo ed uno dei C,



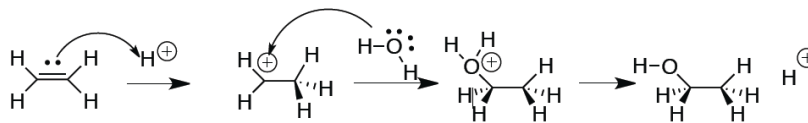
che diventa ibridato sp^3 . L'altro C, ibridato sp^2 , si troverà temporaneamente in una condizione di carbocatione, con una carica positiva e l'orbitale p vuoto.

Il carbocatione è a sua volta un elettrofilo, molto instabile, e tenderà quindi a reagire con un nucleofilo.

Questa è la reazione che si ottiene quando un alchene reagisce con acido bromidrico (HBr).

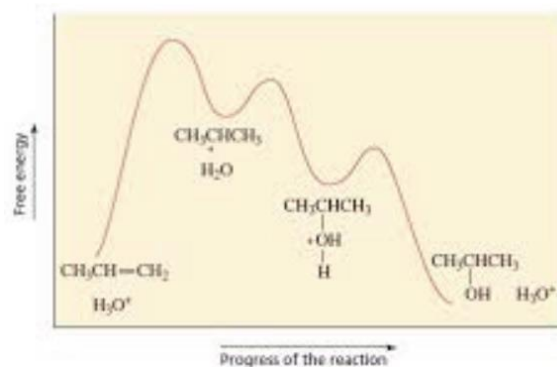


In condizione acide, ad esempio acido solforico in presenza di H_2O , si potrà avere l'idratazione dell'alchene, dove il nucleofilo che reagisce col carbocatione è l'O dell' H_2O , con uno dei suoi due doppietti elettronici liberi. Dall' H_2O che reagisce con l'alchene verrà rilasciato un H^+ , dando luogo ad un alcol.



Se la molecola è simmetrica, il prodotto che si forma sarà lo stesso indipendentemente da dove si attacca l' H^+ .

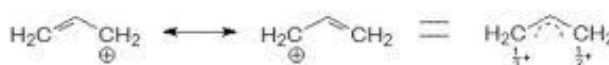
Se la molecola reagente fosse asimmetrica si potrebbero formare 2 prodotti. I prodotti si formano spesso con cinetiche differenti in base all'energia di reazione (che dipende dall'ingombro sterico dei sostituenti e dalla loro localizzazione).



Il comportamento in queste situazioni è descritto dalla **Regola di Markovnikov**. Questo osservo empiricamente che nell'addizione di acidi alogenidrici agli alcheni, l' H^+ si attaccava all'atomo di C con più idrogeni. Questo dipende dall'ingombro sterico dei sostituenti sui C. L'intermedio carbocationico che si viene a formare nel corso della reazione è più stabile se è un carbocatione terziario, mentre è più instabile se è un carbocatione metile.

Teoria dell'iperconiugazione (descrive la regola di Markovnikov)

La **risonanza** è un'altra situazione che può dare stabilità ad un carbocatione. Questa situazione vede il carbocatione legato ad un carbonio ibridato sp^2 , che forma un doppio legame con un altro carbonio. Si forma quindi un orbitale molecolare tra tutti e tre i C, che sono ibridati sp^2 . Questo si



Carbocatione alilico

chiama **carbocatione alilico**.

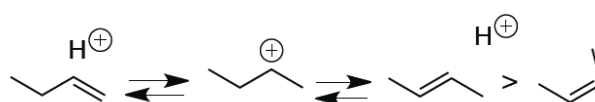
Una condizione simile si ha nel **carbocatione benzilico**.



Cosa può fare un carbocatione?

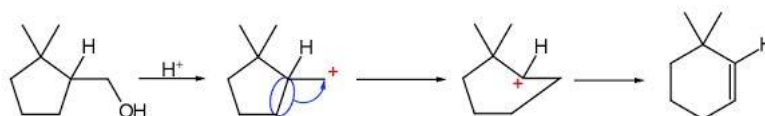
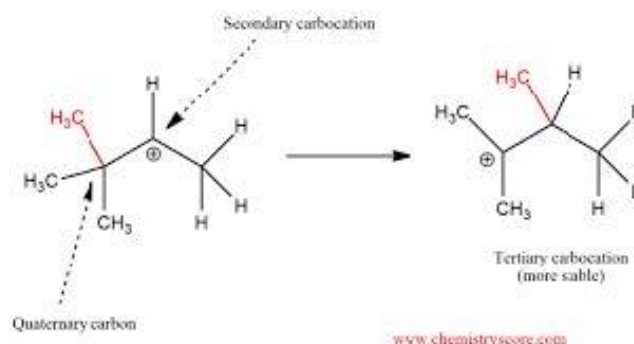
Eliminazione di un protone

Un carbocatione una volta formatosi può anche eliminare il protone appena acquisito e ritornare alla condizione di doppio legame. In questa reazione si formerà preferenzialmente l'alchene più stabile.



Riarrangiamento del carbocatione

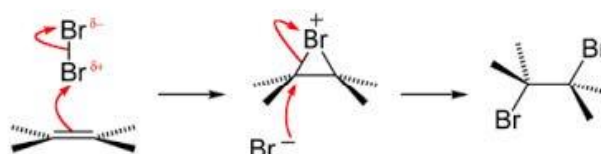
Un carbocatione può causare il riarrangiamento dei costituenti della molecola, spostando la carica positiva sul carbonio più sostituito (e quindi più stabile).



Alogenazione degli Alcheni

Una delle reazioni interessanti sugli alcheni è l'alogenazione, soprattutto con Bromo Br e Iodio I.

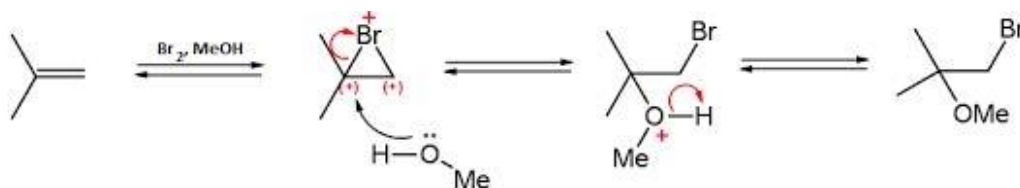
Quando l'alogeno molecolare Br_2 , molecola apolare, si avvicina all'alchene viene polarizzato dalla carica negativa presente sul doppio legame. Si ha quindi una rottura eterolitica del legame Br-Br, con il Br^+ che inizialmente si lega ad uno dei C del doppio legame dell'alchene, e subito



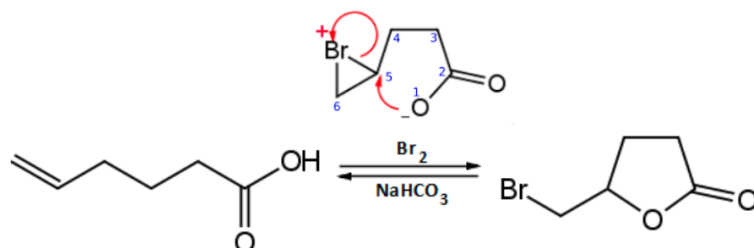
successivamente all'altro C del doppio legame, dando luogo ad un Bromonio ponte (ione bromonio ciclico). Questa molecola è instabile, sia per la carica positiva sul Br, sia per il fatto che c'è una tensione angolare nel legame tra i C ed il Br^+ . Il ponte formato dal Br viene successivamente attaccato dal Br^- prodotto dalla rottura eterolitica della molecola di Br_2 , che rompe uno dei legami C- Br^+ e forma un legame C-Br. Il secondo

Br si attacca sempre dalla parte opposta (*anti*) al piano rispetto al primo Br. I due sostituenti saranno quindi legati in configurazione E (trans).

Lo ione bromonio può essere attaccato anche da un nucleofilo alternativo al Br⁻.

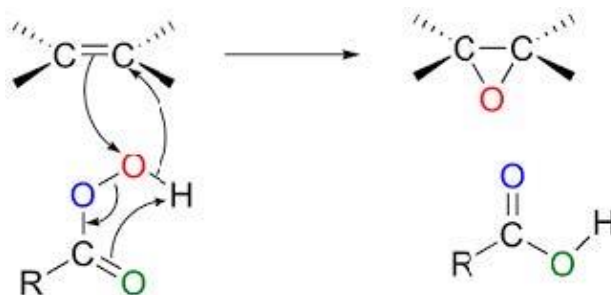


Interessante è anche la reazione intramolecolare di ciclizzazione, favorita da un punto di vista termodinamico.

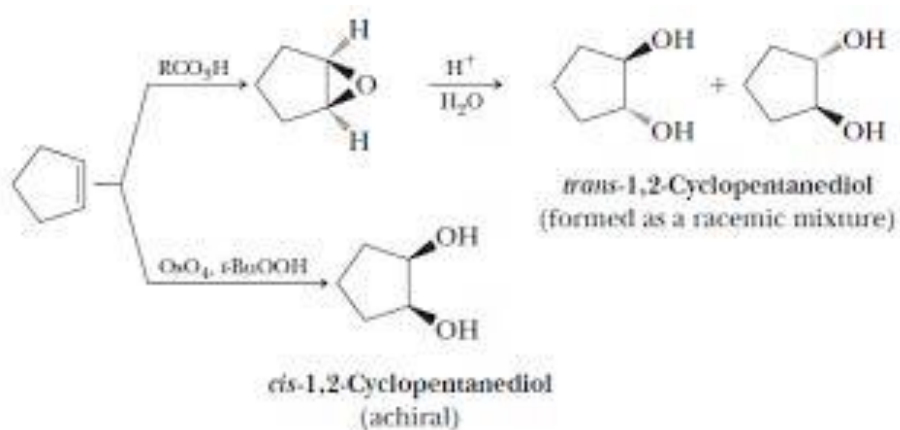


Epossidazione

Gli alcheni possono anche essere attaccati da un elettrofilo quale il perossido. Il legame O-O è un legame relativamente debole, che si indebolisce ancora di più quando uno degli O è legato ad un gruppo derivato da un acido carbossilico (carbonile). Alla rottura del legame O-O gli elettroni resteranno sull'O vicino al carbonile (in blu); l'O in rosso avrà quindi una carica positiva, e verrà attaccato dagli elettroni del doppio legame.



Formazione di Cis-Glicoli



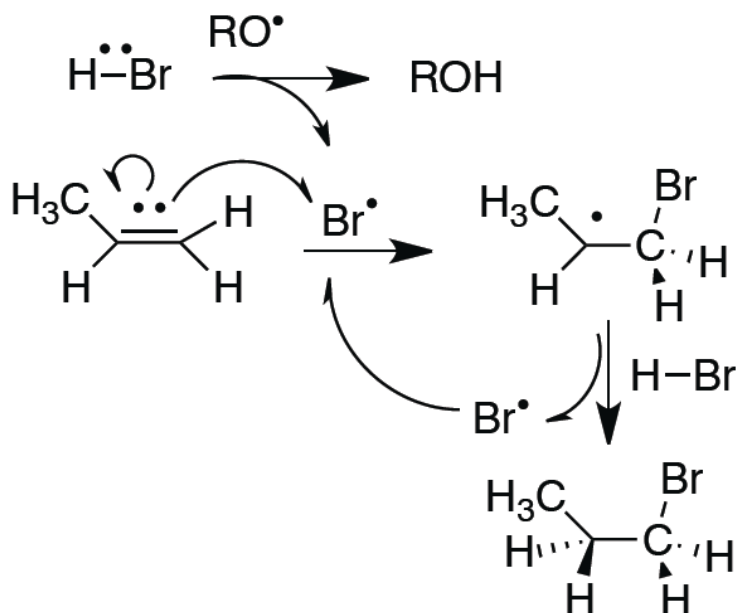
Reattività con radicali

La reazione di un radicale RO^\bullet con il legame π di un alchene permette il legame del RO^\bullet ad uno dei C del doppio legame, e darà luogo ad un altro radicale a causa del secondo elettrone del doppio legame, che si localizzerà sul secondo C.

Un esempio di questa reazione è l'addizione di acidi alogenidrici in presenza di radicali.

Il radicale RO^\bullet reagisce con HBr , legandosi ad H e formando ROH e radicale Br^\bullet , per una questione termodinamica, perché Br^\bullet è più stabile di H^\bullet .

A questo punto Br^\bullet può reagire col doppio legame dell'alchene, legandosi al C meno sostituito e dando luogo ad un radicale C^\bullet (per via dell'elettrone spaiato del precedente doppio legame $C=C$). Questo si potrà legare all' H dell' HBr , generando un ulteriore radicale Br^\bullet .



Questa è una reazione che avviene in senso **anti-markovnikov**, perché il Br si lega al C meno sostituito. Il motivo è che dopo il legame del Br al C meno sostituito del doppio legame, si formerà un radicale sul C più sostituito, che è la condizione più stabile perché si riesce a delocalizzare l'elettrone sui sostituenti.

Polimerizzazione radicalica

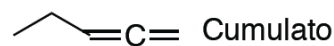
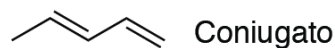
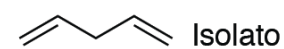
Il radicale C^\bullet può attaccare un alchene, dando luogo ad un processo di polimerizzazione, con allungamento della catena. Questo tipo di polimerizzazione è detto **polimerizzazione testa-coda**, oppure polimerizzazione di **Ziegler-Natta**.

Dieni e Polieni

Quando si ha più di un doppio legame, gli alcheni avranno diverse proprietà e diverso nome in base a come sono disposti i doppi legami nella molecola.



DIENI



I più stabili risultano i dieni coniugati, per via della delocalizzazione dell'orbitale molecolare.

Colore

I dieni assorbono la luce a differenti lunghezze d'onda e sono quindi colorati. Il beta-carotene è una di queste molecole.

Reattività dei dieni coniugati

Un diene coniugato che reagisce con HBr verrà attaccato dall' H^+ su uno dei C sp^2 , mentre l'altro C diverrà un carbocatione C^+ . Questo carbocatione avrà una forma di risonanza. In questo caso il Br^- potrà legarsi in più posizioni, e quindi dar luogo a prodotti diversi.

