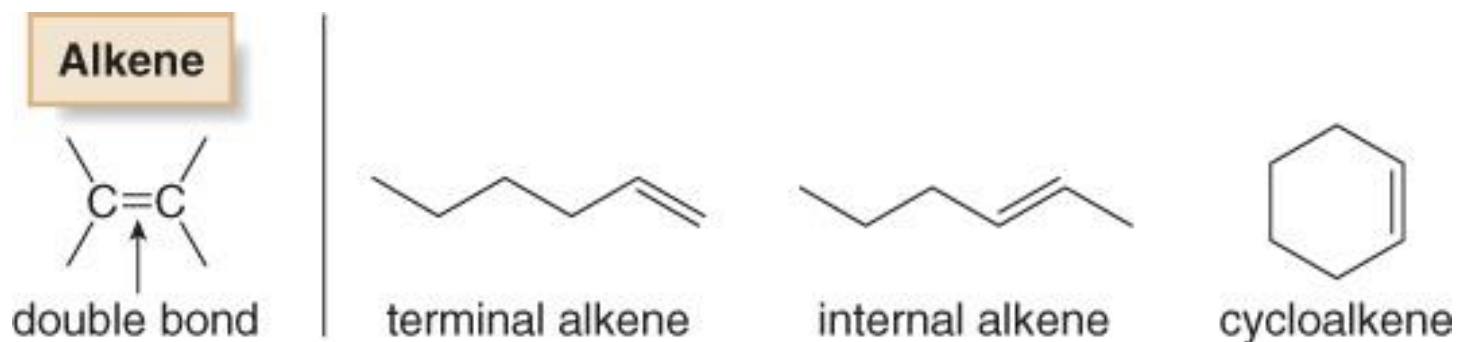


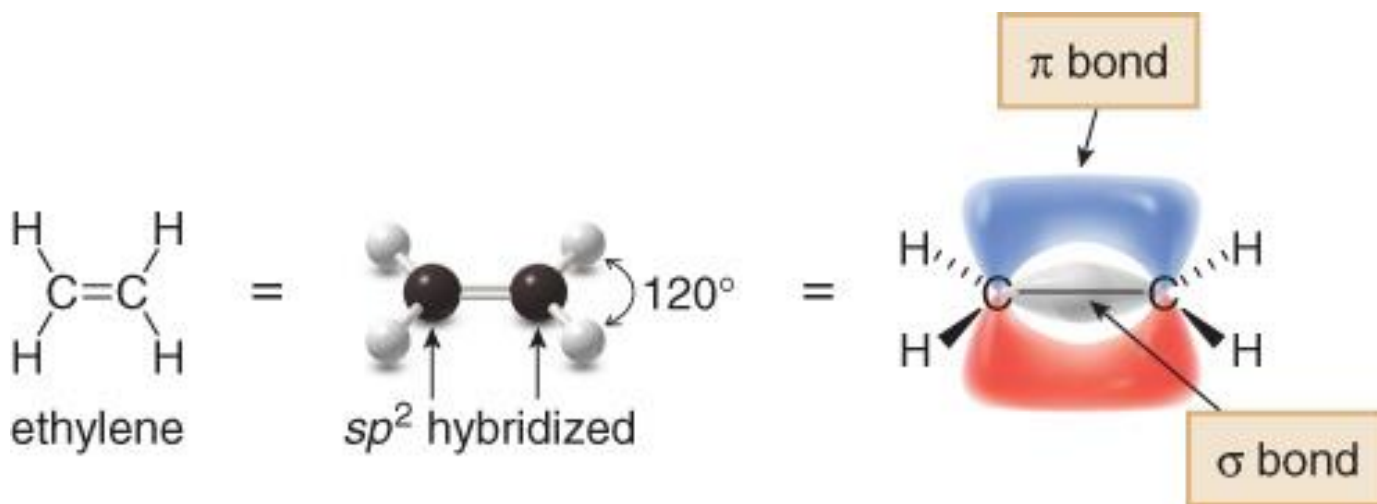
Alcheni

Introduzione

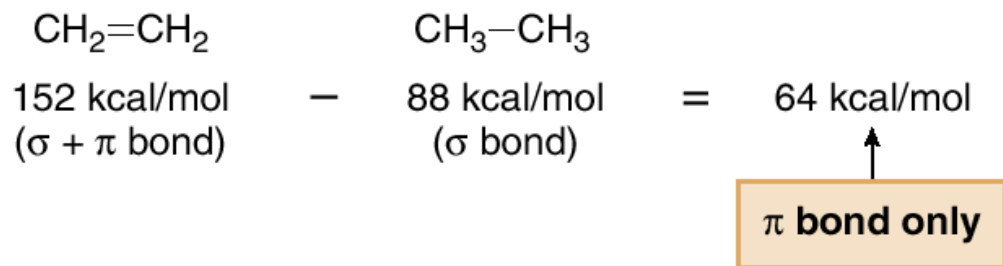
- Gli alcheni sono anche chiamati **olefine**.
- Gli alcheni contengono un doppio legame carbonio—carbonio.
- **Gli alcheni terminali** hanno il doppio legame all'estremità della catena di atomi di carbonio.
- **Gli alcheni interni** hanno almeno un atomo di carbonio legato ad ognuna delle estremità del doppio legame.
- **I cicloalcheni** hanno il doppio legame in un ciclo.



- Il doppio legame di un alchene è costituito da un legame σ e da un legame π .
- Ogni atomo di carbonio ha un'ibridazione trigonale planare sp^2 , e tutti gli angoli di legame misurano 120° .



- L'energia di dissociazione dei legami C—C nell'etano (un solo legame σ) e nell'etilene (un legame σ ed uno π) può essere usata per stimare la forza della componente π del doppio legame.



- The π bond is much weaker than the σ bond of a C—C double bond, making it much more easily broken. As a result, alkenes undergo many reactions that alkanes do not.

Restricted rotation

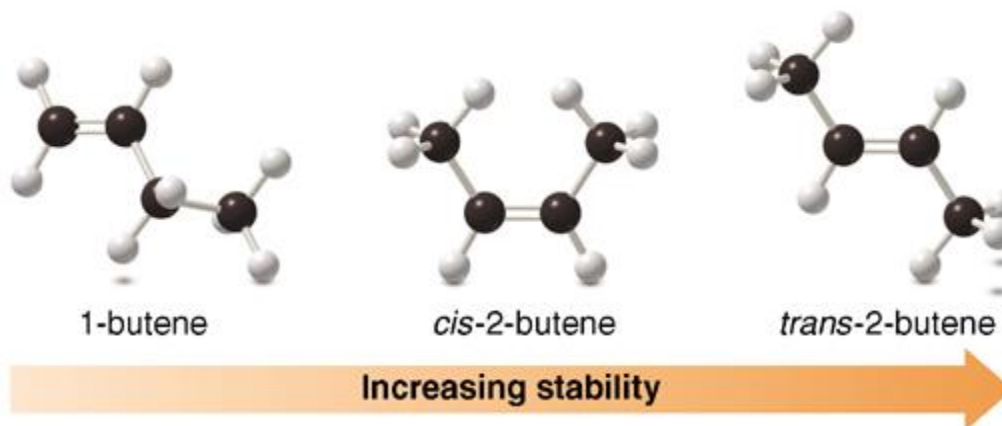
- **The rotation around the C – C double bond is restricted.** Rotation can only occur if the π bond breaks and then re-forms, a process that is unfavorable (Section 8.2B).

Stereoisomerism

- Whenever the two groups on each end of a C=C are different from each other, two diastereomers are possible. *Cis*- and *trans*-2-butene (drawn at the bottom of Table 10.1) are diastereomers (Section 8.2B).

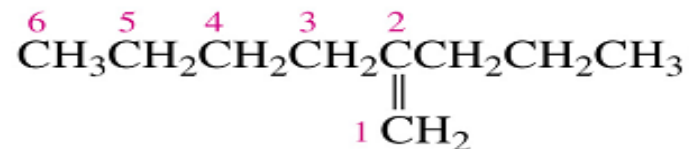
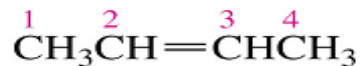
Stability

- **Trans** alkenes are generally more stable than **cis** alkenes.
- **The stability of an alkene increases as the number of R groups on the C=C increases** (Section 8.2C).

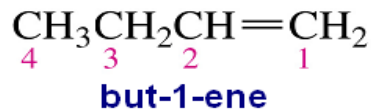
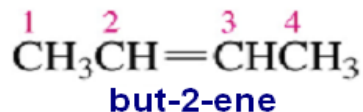


Nomenclatura: Regole generali IUPAC

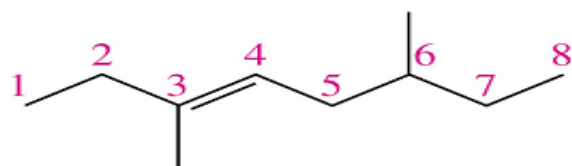
1. Individuare come **catena principale** quella **più lunga** che contiene il doppio legame, numerandola in modo che al **doppio legame** risulti assegnato il **più basso valore possibile**



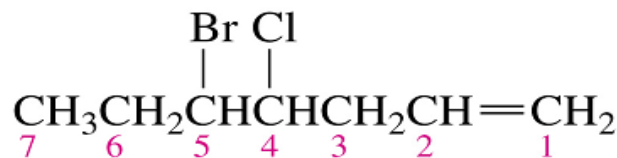
2. Per l'attribuzione del **nome** occorre far seguire il prefisso, riferito al numero di atomi di carbonio che costituisce la catena principale, con il numero che identifica la **posizione del doppio legame** e il **suffisso -ene**



3. Gli eventuali **sostituenti** vanno citati in **ordine alfabetico**, riportando l'indice dell'atomo su cui risultano attaccati

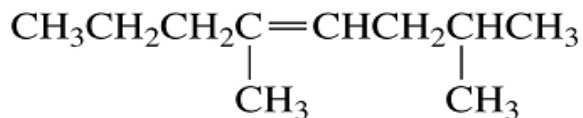


3,6-dimetil-ott-3-ene



5-bromo-4-cloro-ept-1-ene

4. A **parità di indice** che individua la posizione del doppio legame, la **numerazione** della catena va effettuata in modo che agli eventuali **sostituenti** sia assegnata **la più bassa numerazione possibile**

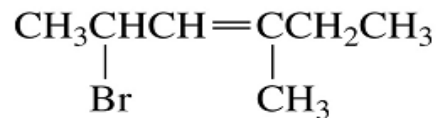


2,5-dimetil-ott-4-ene

e non

4,7-dimetil-ott-4-ene

perchè $2 < 4$



2-bromo-4-metil-es-3-ene

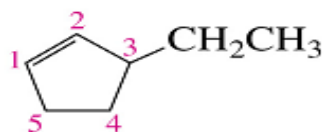
e non

5-bromo-3-metil-es-3-ene

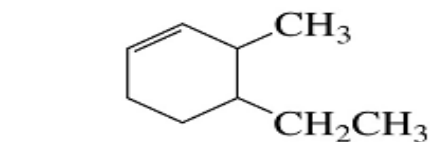
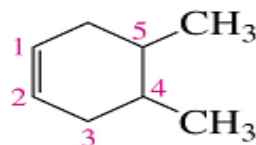
perchè $2 < 3$

5. Nella nomenclatura dei cicloalcheni, il doppio legame è posizionato sempre tra il C1 e il C2 dell'anello e **non è necessario indicare la posizione del doppio legame**, a meno che nella molecola non siano presenti raggruppamenti di maggiore priorità (p.es. C=O, COOH, ecc.).

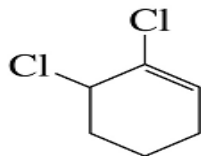
4,5-dimetilcicloesene



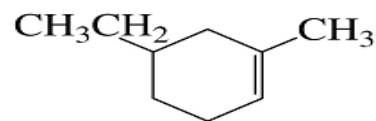
3-etilciclopentene



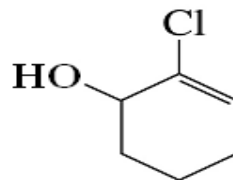
4-etil-3-metilcicloesene



1,6-diclorocicloesene



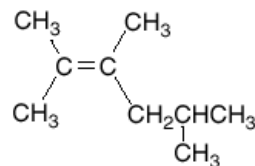
5-etil-1-metilcicloesene



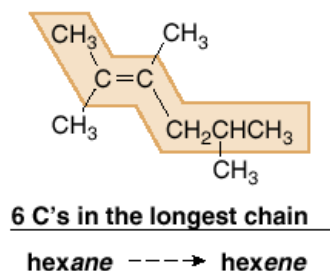
2-clorocicloes-2-enolo

Nomenclatura: Regole generali IUPAC

Example Give the IUPAC name of the following alkene:



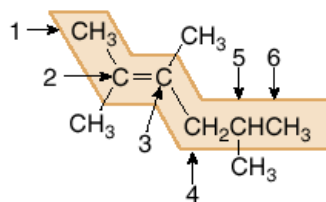
Step [1] Find the longest chain that contains *both* carbon atoms of the double bond.



- Change the **-ane** ending of the parent alkane to **-ene**.

Step [2] Number the carbon chain to give the double bond the lower number, and apply all other rules of nomenclature.

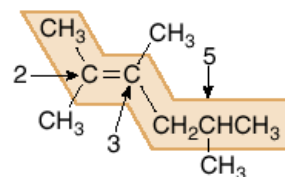
a. **Number** the chain, and name using the **first number** assigned to the C=C.



- Number the chain to put the C=C at C2, not C4.

2-hexene

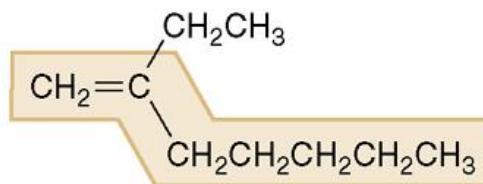
b. **Name** and **number** the substituents.



three methyl groups at C2, C3, and C5

Answer: 2,3,5-trimethyl-2-hexene

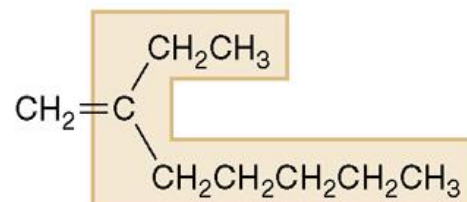
Assegnare il nome a un alchene in cui la catena di atomi di carbonio più lunga contiene entrambi gli atomi del doppio legame



7 C's ----> **heptene**

Both C's of the C=C are contained in this long chain.

Correct: 2-ethyl-1-heptene

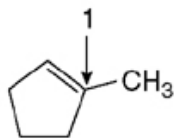


8 C's

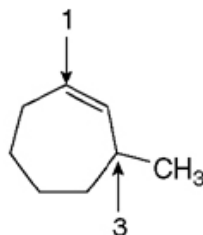
Both C's of the C=C are NOT contained in this long chain.

Incorrect

Esempi di nomenclatura di cicloalcheni

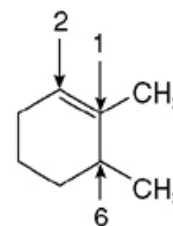


1-methylcyclopentene



3-methylcycloheptene

[Number clockwise beginning at the C=C and place the CH₃ at C3.]



1,6-dimethylcyclohexene

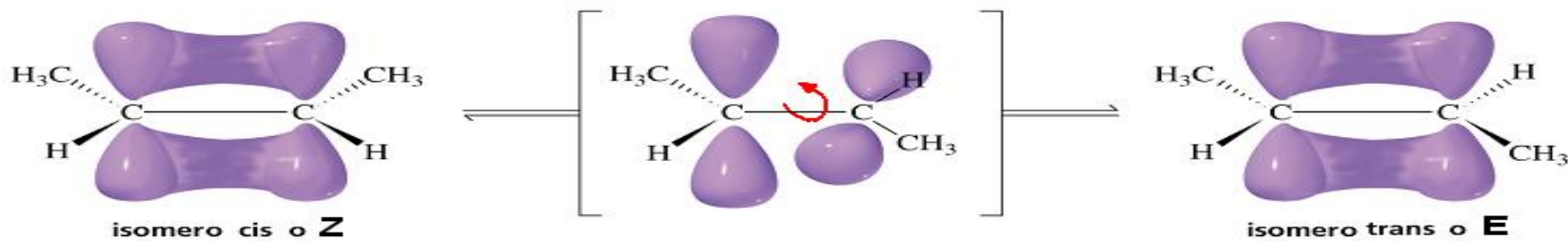
[Number counterclockwise beginning at the C=C and place the first CH₃ at C1.]

Stereoisomeria degli alcheni: isomeri cis/trans ed E/Z

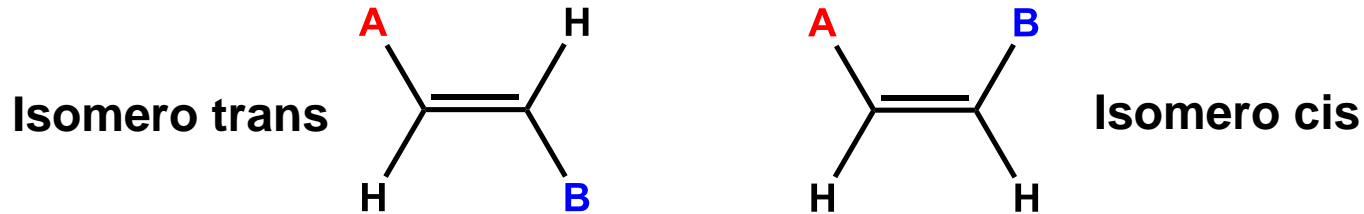
L'esistenza di alcheni stereoisomeri è possibile quando i sostituenti legati agli atomi impegnati nel doppio legame sono diversi tra loro.



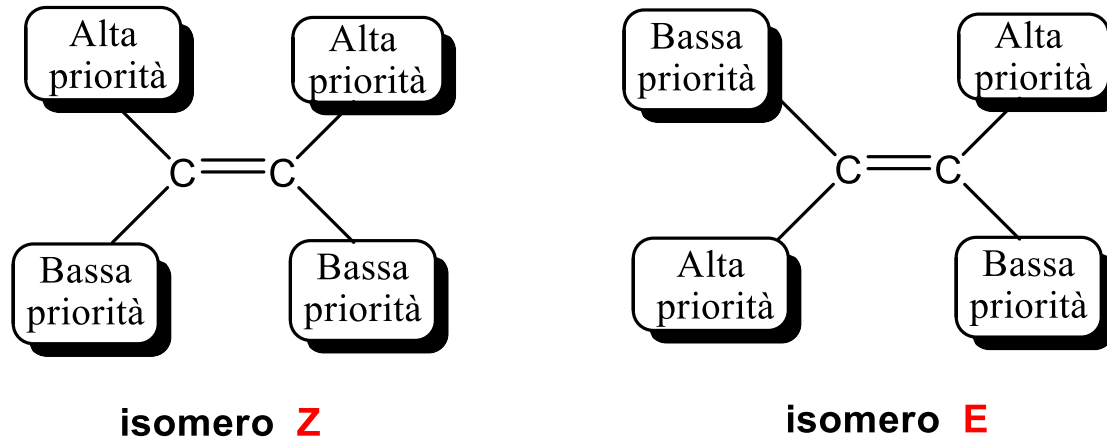
L'isomeria nasce dal fatto che la veloce rotazione intorno al doppio legame è inibita dalla perdita di sovrapposizione tra i due orbitali π affacciati (rottura del legame π).



La notazione **cis/trans** è comunemente utilizzata per distinguere alcheni isomeri **disostituiti** non in posizione geminale (cioè non sullo stesso atomo di carbonio; simbolo: gem)



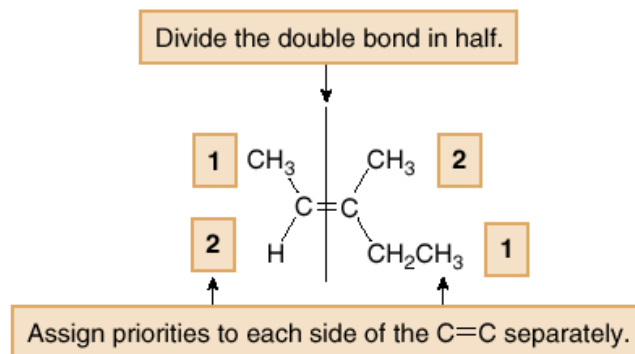
La notazione **E/Z** è proficuamente utilizzata quando almeno **3 dei 4 sostituenti** dei carboni sp^2 non sono atomi di idrogeno.



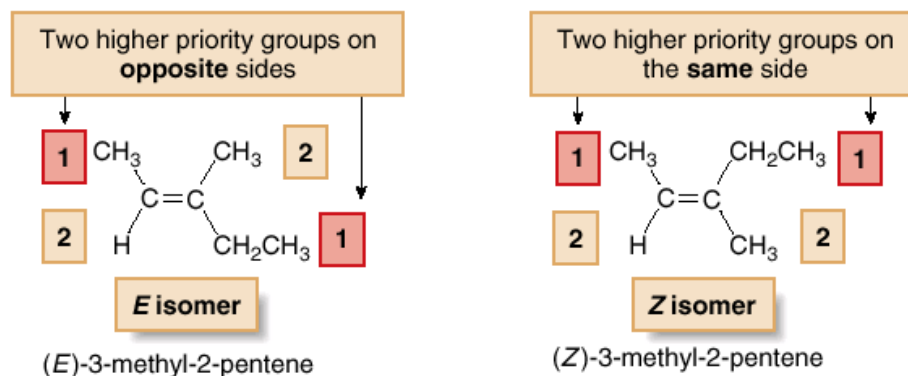
Le regole per l'attribuzione delle priorità sono quelle già considerate nella sezione dedicata alla stereochimica

Step [1] Assign priorities to the two substituents on each end of the C=C by using the priority rules for *R,S* nomenclature (Section 5.6).

- Divide the double bond in half, and assign the numbers 1 and 2 to indicate the relative priority of the two groups on each end—the higher priority group is labeled 1, and the lower priority group is labeled 2.



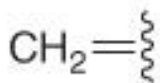
Step [2] Assign *E* or *Z* based on the location of the two higher priority groups (1).



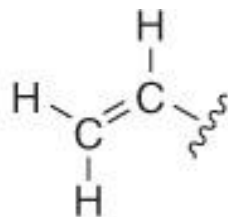
- The ***E*** isomer has the two higher priority groups on the **opposite sides**.
- The ***Z*** isomer has the two higher priority groups on the **same side**.

Nomi comuni

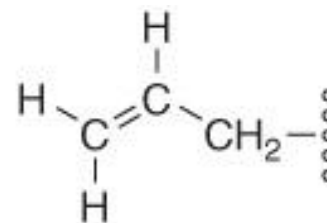
- Alcuni alcheni, o sostituenti alchenilici, hanno nomi comuni.
- L'alchene più semplice, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, viene chiamato etene secondo il sistema IUPAC, ma è spesso indicato anche con il nome comune **etilene**.



methylene group

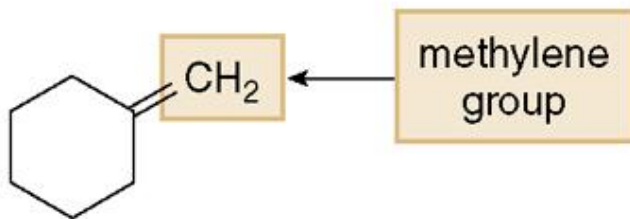


vinyl group

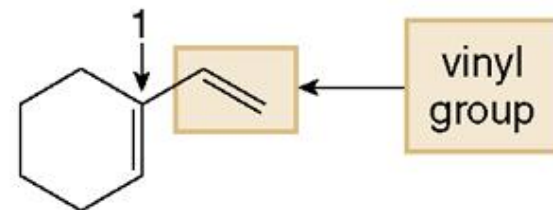


allyl group

Nomenclatura degli alcheni con l'uso dei nomi comuni dei sostituenti



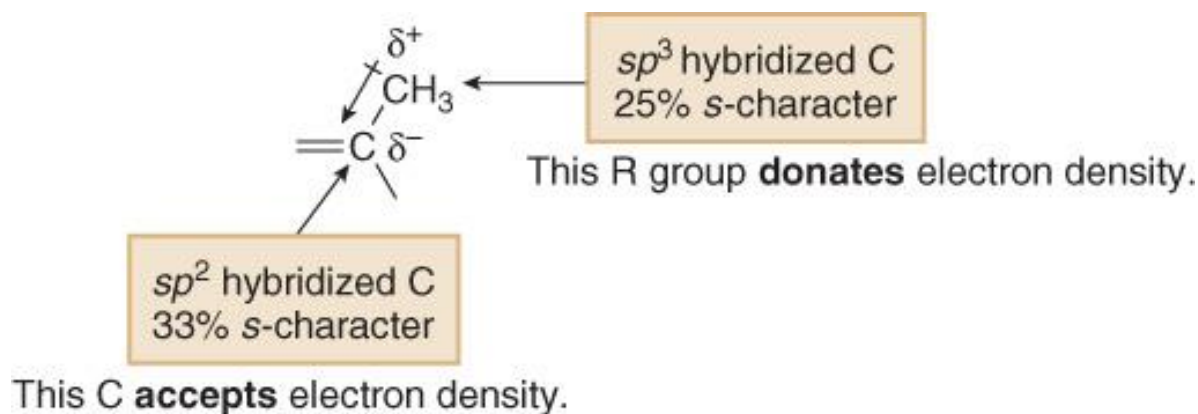
methylenecyclohexane



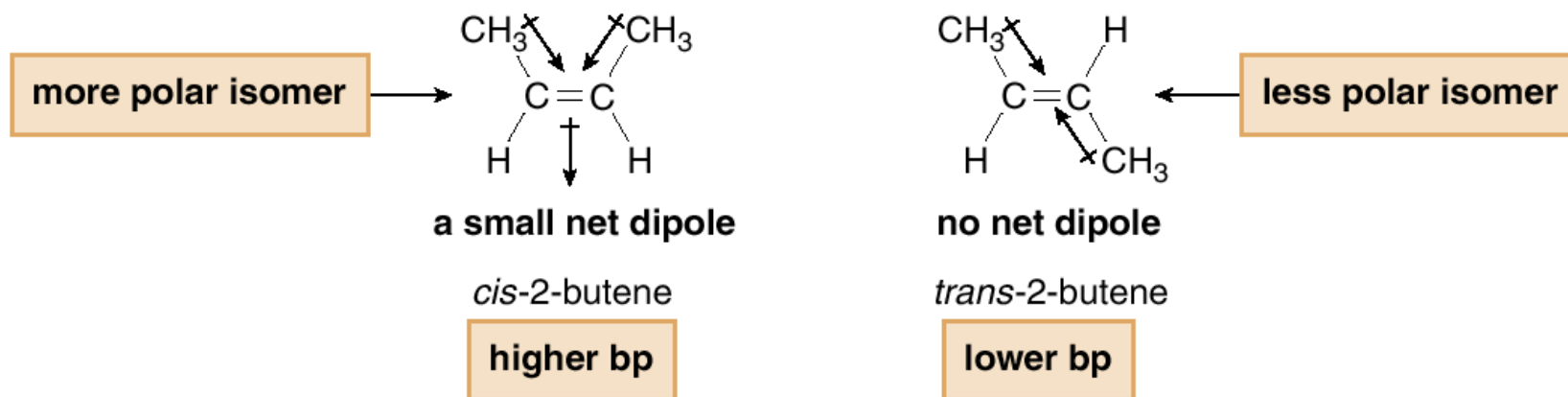
1-vinylcyclohexene

Proprietà fisiche

- Le molecole degli alcheni esibiscono nella maggior parte dei casi interazioni di van der Waals, perciò le loro proprietà fisiche sono simili a quelle degli alcani di peso molecolare comparabile.
- **Gli alcheni hanno bassi punti di fusione e di ebollizione.**
- I punti di fusione e di ebollizione aumentano con l'aumentare del numero di atomi di carbonio, a causa dell'incremento della superficie molecolare.
- **Gli alcheni sono solubili in solventi organici e insolubili in acqua.**
- Il legame singolo C—C tra un gruppo alchilico ed un carbonio del doppio legame di un alchene è leggermente polare, perchè il carbonio dell'alchile, ibridato sp^3 , dona densità elettronica al carbonio alchenilico, ibridato sp^2 .

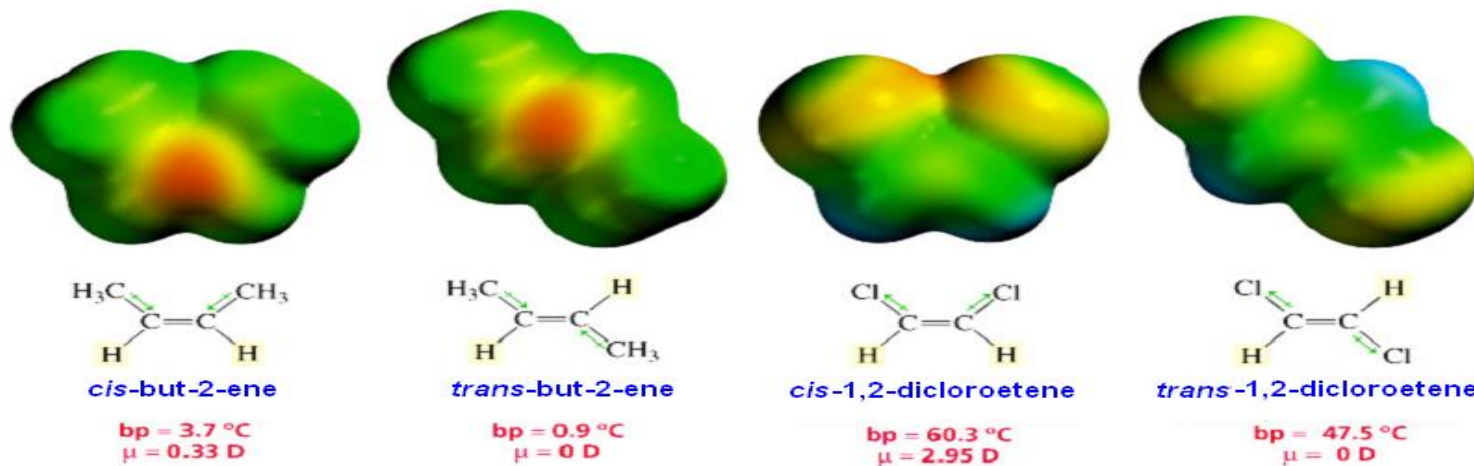


- Una conseguenza della presenza del dipolo è che gli isomeri cis e trans di un alchene hanno spesso proprietà fisiche differenti.
- Il ***cis*-2-Butene** ha un punto di ebollizione più alto (4°C) del ***trans*-2-butene** (1°C).
- Nell'isomero cis, i due dipoli di legame $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ si rinforzano vicendevolmente, e generano un dipolo molecolare netto. Nell'isomero trans, i due dipoli di legame si cancellano.



- A cis alkene is more polar than a trans alkene, giving it a slightly higher boiling point and making it more soluble in polar solvents.

Il valore assunto dal **momento dipolare** della molecola può essere fortemente condizionato dal tipo di sostituzione esistente



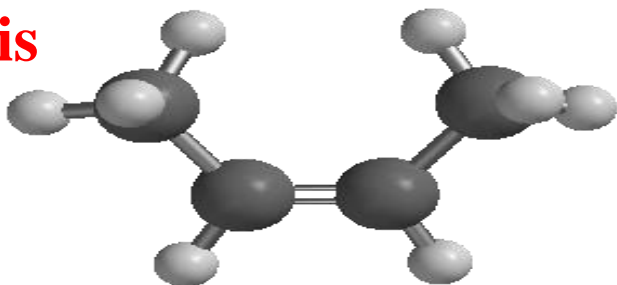
Il legame $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ è **moderatamente polarizzato** a causa del maggiore **carattere s** dell'orbitale ibrido sp^2 . Questo, infatti, favorisce il richiamo degli elettroni di legame verso il carbonio Csp^2

Negli alcheni **trans disostituiti** con gruppi uguali il **momento dipolare** è **nullo** perché i momenti di dipolo locali risultano sistematicamente orientati in senso opposto.

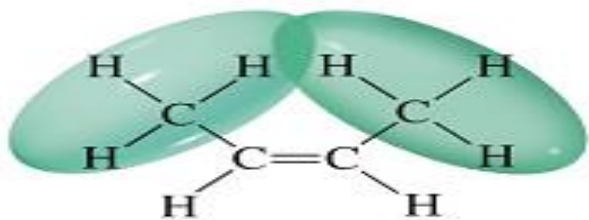
La **stabilità energetica** degli alcheni è governata da **fattori sterici**, quella di alcheni sostituiti è influenzata anche da **fattori elettronici**.

I primi favoriscono la **stabilità dell'isomero trans**, i secondi possono giocare a favore dell'uno o dell'altro stereoisomero, a seconda del tipo di gruppi implicati nella sostituzione.

cis

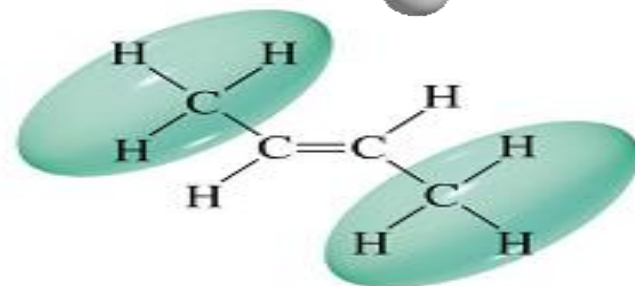
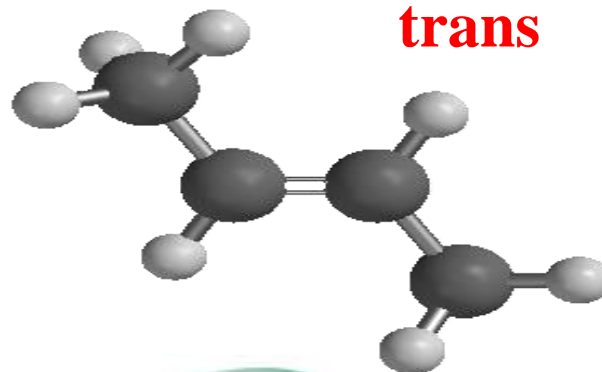


ingombro sterico



Isomero più stabile

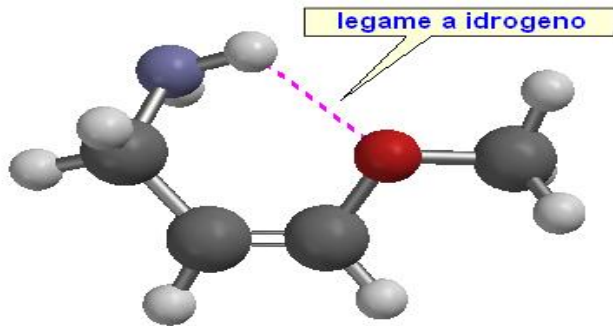
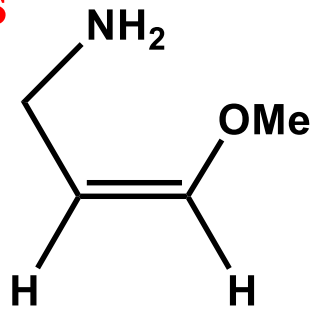
trans



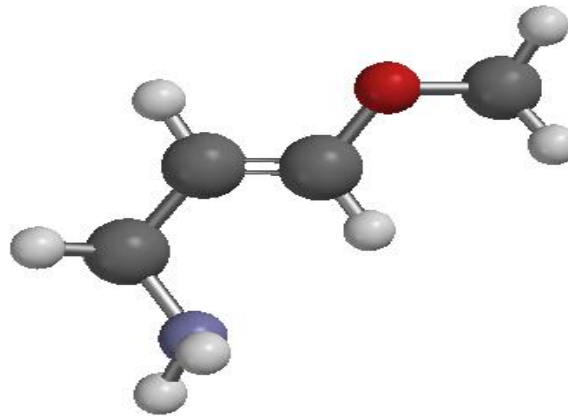
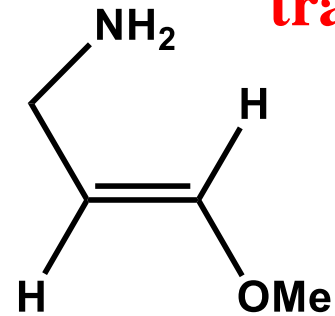
non c'è ingombro sterico sfavorevole

Isomero più stabile

cis

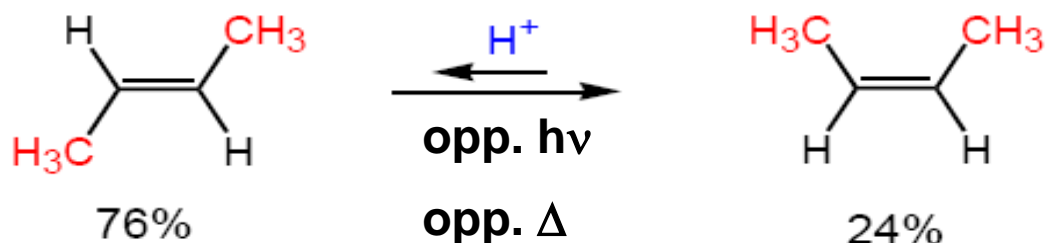


trans

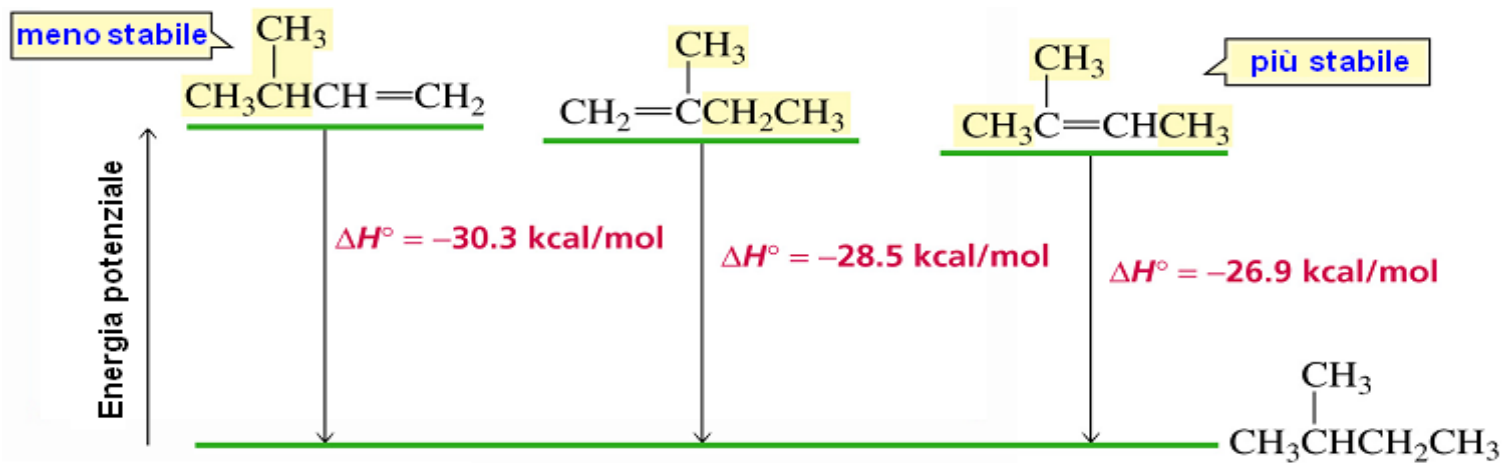


Il legame idrogeno intramolecolare rende più stabile l'isomero cis, annullando lo svantaggio dovuto all'ingombro sterico

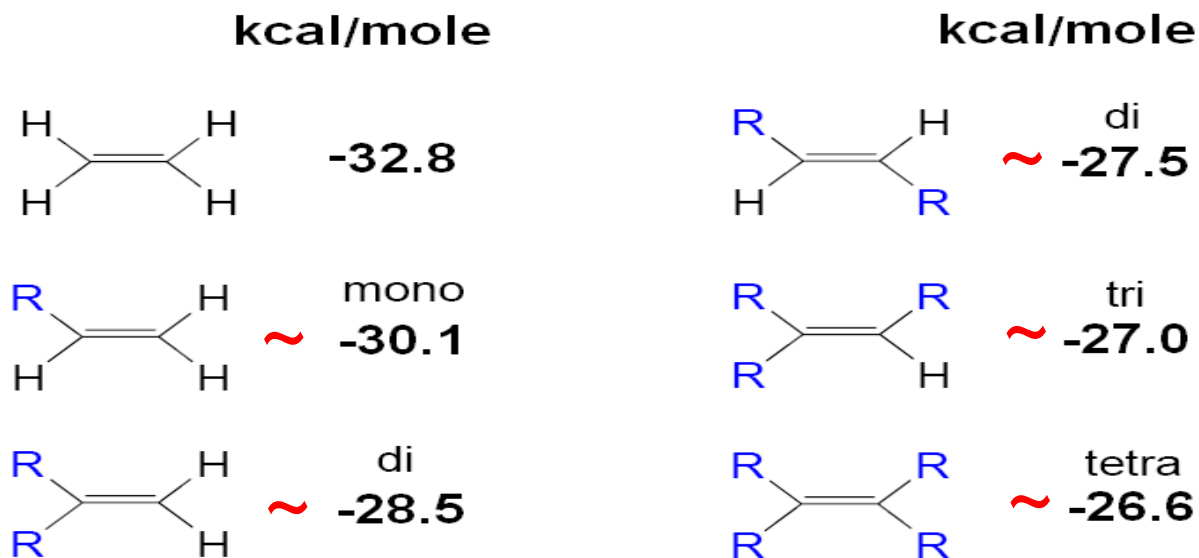
L'**isomerizzazione *cis-trans*** avviene in ambiente acido, in presenza di luce o mediante un opportuno riscaldamento.



Tramite la reazione di idrogenazione catalitica (che trasforma un alchene nel corrispondente alcano) è possibile scrivere un ordine di stabilità relativa delle insaturazioni in funzione della posizione che queste assumono all'interno della molecola



In generale

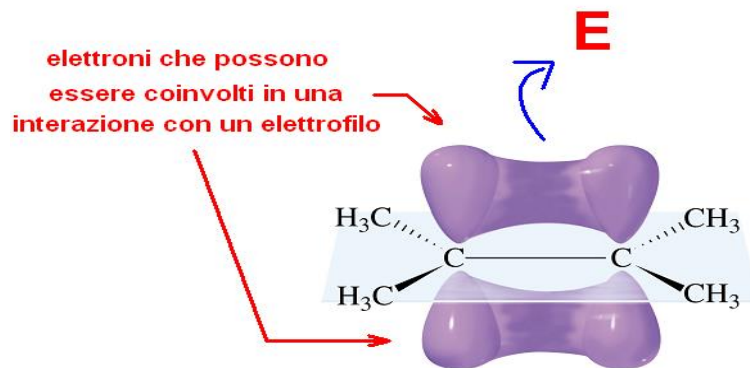


Quindi, gli alcheni più sostituiti sono i più stabili (alcheni interni).

Proprietà chimiche degli alcheni

Mentre le proprietà fisiche degli alcheni sono piuttosto simili a quelle dei corrispondenti alcani le proprietà chimiche sono profondamente diverse a causa della presenza dei doppi legami.

Gli elettroni π hanno energia più elevata e sono pertanto più disponibili, conferendo alla molecola carattere elettron-ricco.



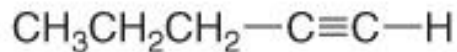
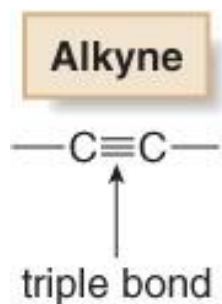
In generale, specie elettron-ricche (atomi o molecole) hanno la tendenza a interagire, con specie elettron-povere.

Le specie elettron-ricche sono chiamate Nucleofili (simbolo: Nu)

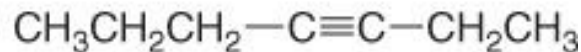
Le specie elettron-povere sono chiamate Elettrofili (simbolo: E)

Alchini

- Gli alchini contengono un ***triplo legame carbonio—carbonio***.
- **Gli alchini terminali** hanno il triplo legame all'estremità della catena carboniosa, cosicché un atomo di idrogeno è direttamente legato a un atomo di carbonio del triplo legame.
- **Gli alchini interni** hanno un atomo di carbonio legato a ciascun atomo di carbonio del triplo legame.
- Un alchino ha **formula molecolare generale C_nH_{2n-2}** , quindi ha quattro idrogeni in meno del numero massimo possibile in base al numero di atomi di carbonio presenti. **Un triplo legame introduce perciò due gradi di insaturazione.**

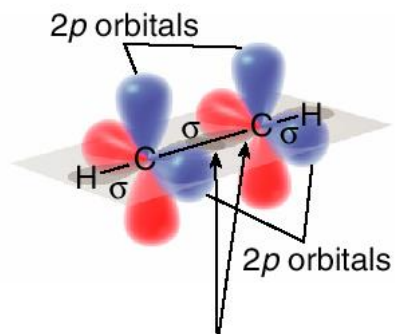
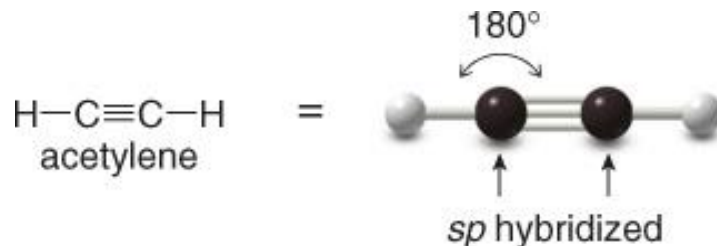


terminal alkyne



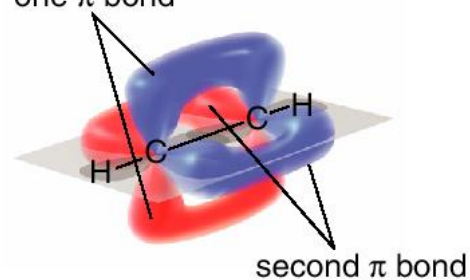
internal alkyne

- Il triplo legame consiste di 2 legami π e un legame σ .
- Ogni carbonio è ibridato sp , con geometria lineare e angoli di legame di 180° .



Overlap of the two sp hybrid orbitals forms the C—C σ bond.

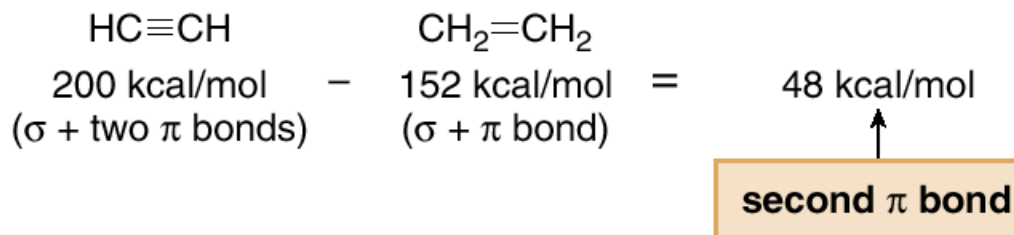
Two π bonds extend out from the axis of the linear molecule.
 one π bond



Overlap of two sets of two $2p$ orbitals forms two C—C π bonds.

- The σ bond is formed by end-on overlap of the two sp hybrid orbitals.
- Each π bond is formed by side-by-side overlap of two $2p$ orbitals.

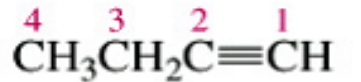
- Le energie di dissociazione dei legami C—C dell'etilene (un legame σ e uno π) e dell'acetilene (un legame σ e due legami π) possono essere usate per stimare la forza del secondo legame π nel triplo legame.



- Both π bonds of a C—C triple bond are weaker than a C—C σ bond, making them much more easily broken. As a result, alkynes undergo many addition reactions.
- Alkynes are more polarizable than alkenes because the electrons in their π bonds are more loosely held.

Nomenclatura

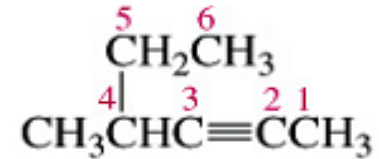
L'alchino più semplice (2 atomi di carbonio) è chiamato acetilene



etilacetilene

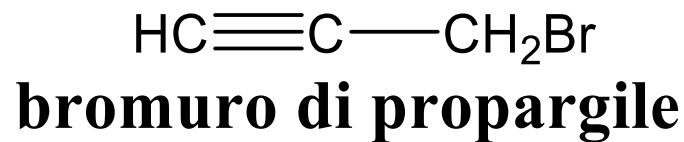


etilmetilacetilene

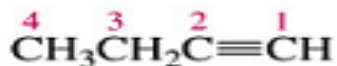


sec-butilmetilacetilene

Il raggruppamento $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2-$ è chiamato propargile



La nomenclatura IUPAC è del tutto simile a quella degli alcheni.
 Gli alchini hanno il suffisso: **-ino** (-in quando sono presenti altri gruppi funzionali a più alta priorità).



1-butino

|||

but-1-ino



2-pentino

|||

pent-2-ino

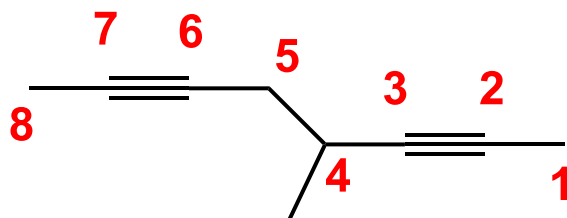


4-metil-2-esino

|||

4-metil-es-2-ino

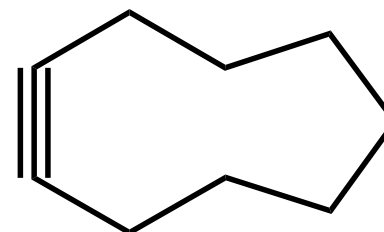
Nomenclatura di alchini contenenti più tripli legami o alchini ciclici, è mostrata di seguito:



4-metil-2,6-ottadiino

|||

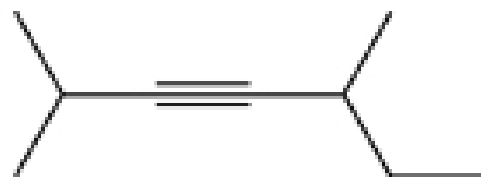
4-metil-otta-2,6-diino



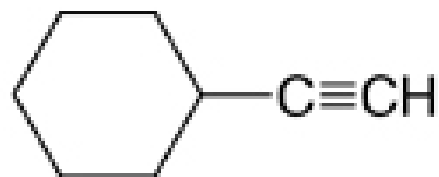
ciclononino

- La **nomenclatura** degli alchini si ottiene applicando le stesse regole usate per gli alcheni.
- Nel sistema IUPAC, si cambia il suffisso **–ano** dell’alcano corrispondente con il suffisso **–ino**.
- Si sceglie la catena carboniosa più lunga che contiene entrambi gli atomi del triplo legame e si numera la catena in modo da assegnare al triplo legame il numero più basso.
- ***Il composti con due tripli legami sono detti **diini**, quelli con tre triini e così via.***
- *I composti con un doppio e triplo legame sono detti **enini**. La catena è numerata in modo da assegnare alla prima insaturazione (sia $C=C$ o $C\equiv C$) il numero più basso.*
- L’alchino più semplice, $H-C\equiv C-H$, che nel sistema IUPAC prende il nome di **etino**, è spesso chiamato con il suo nome comune **acetilene**.
- **Il gruppo a due atomi di carbonio, che deriva dall’acetilene, è chiamato **gruppo etinilico**.**

Esempi di nomenclatura di alchini



2,5-dimethyl-3-heptyne



ethynylcyclohexane



1,3-hexadiyne



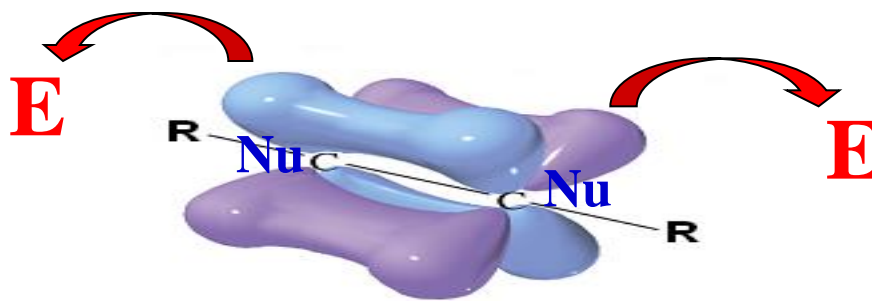
5-methyl-4-hexen-1-yne

Proprietà fisiche

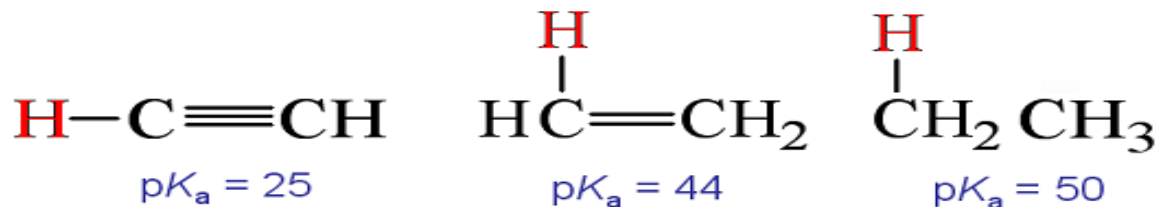
- **Le proprietà fisiche degli alchini assomigliano a quelle degli idrocarburi con struttura e peso molecolare simili.**
- **Gli alchini hanno punti di fusione e di ebollizione bassi.**
- **I punti di fusione e di ebollizione aumentano all'aumentare del numero di atomi di carbonio.**
- **Gli alchini sono solubili nei solventi organici e insolubili in acqua.**

Proprietà chimiche degli alchini

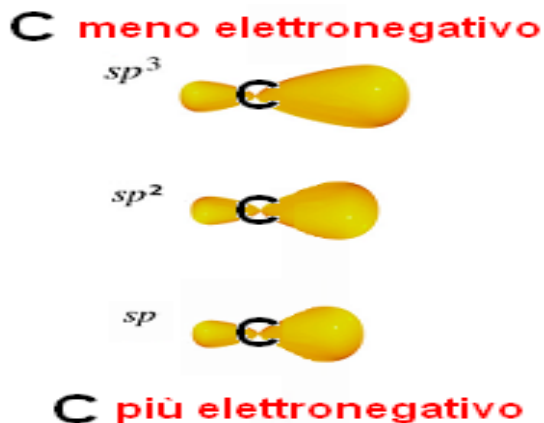
Le proprietà chimiche degli alchini sono per molti versi simili a quelle degli alcheni. Questo deriva dalla presenza della doppia insaturazione a chiaro **carattere elettron-ricco**. Pertanto molte delle reazioni elettrofilo-nucleofilo tipiche degli alcheni sono possibili anche per gli alchini.



Tuttavia tra alcheni ed alchini (e ancor più tra alchini ed alcani) esiste una differenza di fondamentale importanza, collegata alla diversa **acidità** posseduta dagli idrogeni legati agli atomi di carbonio ibridati sp negli alchini terminali e sp^2 negli alcheni (o sp^3 negli alcani).



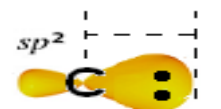
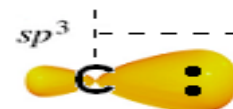
La **diversa percentuale di carattere s** degli orbitali impegnati dagli atomi di carbonio di alchini, alcheni ed alcani per legare l'atomo di idrogeno è alla base della **diversa acidità**.



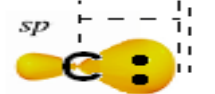
1) L'**elettronegatività** di un atomo di carbonio cresce al crescere del **carattere s** del suo orbitale impegnato nel legame covalente. Nel legame con atomi di idrogeno la **maggiore elettronegatività** di C si traduce in una **maggiore polarizzazione del legame C-H** e quindi in una più facile reazione di deprotonazione.

2) Inoltre, la **carica negativa** che si genera sulla **base coniugata** dell'idrocarburo deprotonato (carbanione) sarà **stabilizzata** tanto più efficacemente quanto più marcato sarà il **carattere s** dell'orbitale che la ospita.

il doppietto è meno trattenuto perchè più lontano dal nucleo



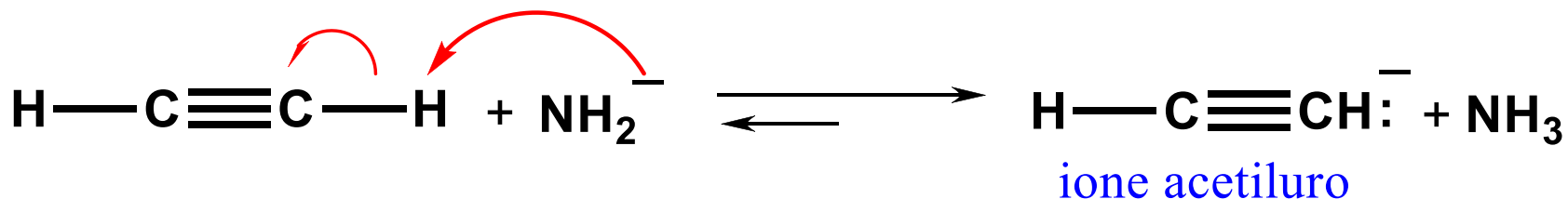
il doppietto è più trattenuto perchè più vicino al nucleo



Effetto esercitato dalla diversa elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno sull'acidità della specie



L'acidità di un idrogeno alchिनico è sufficientemente elevata da consentire che la base coniugata dell'ammoniaca (lo ione amiduro, NH_2^-), oppure l'idruro di sodio (NaH), possa quantitativamente ionizzarlo.

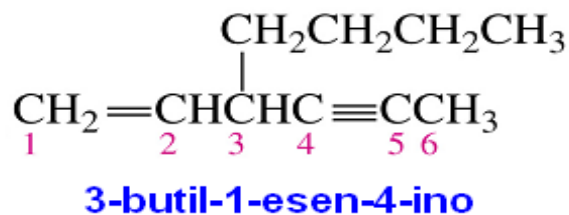


L'acidità degli idrogeni alchिनici è molto importante da un punto di vista sintetico perché un alchino deprotonato (ione acetiluro) è un carbanione che possiede spiccate proprietà nucleofile, utilizzabili per la formazione di nuovi legami C-C

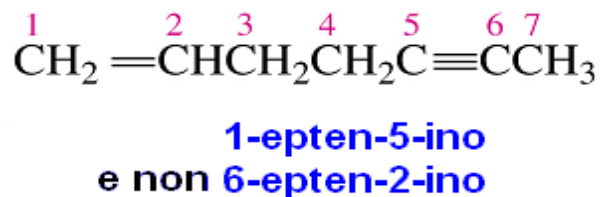
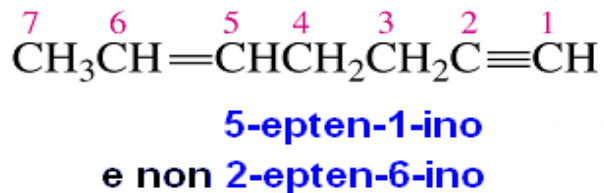
Polieni

Nomenclatura

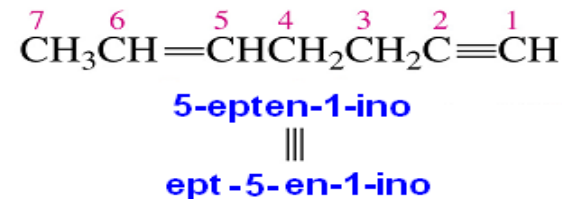
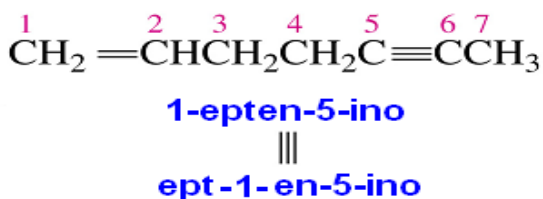
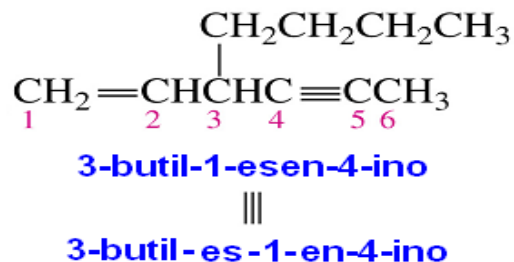
1. Selezionare come **catena principale** quella contenente il **maggior numero di legami multipli** (doppi legami ma, eventualmente, anche tripli legami)



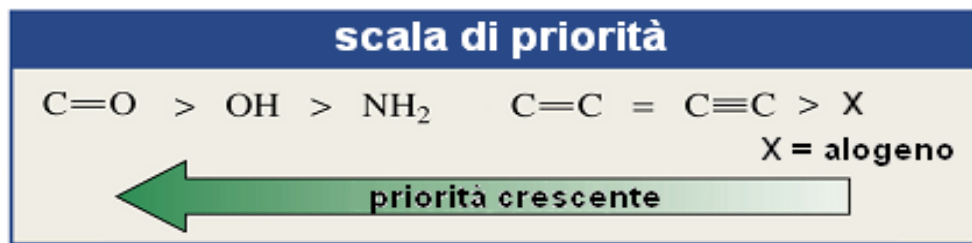
2. Attribuire al legame multiplo più vicino all'**estremità di catena** la **più bassa numerazione**; a **parità di posizione** un **doppio legame** ha però **priorità** su un triplo legame



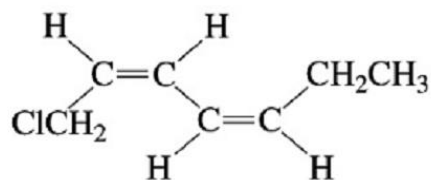
3. Il **numero** che indica la **posizione** di ogni legame multiplo deve essere citato o prima del nome complessivo del poliene o prima del suffisso -en, -ene. Ricordare di anteporre al suffisso la desinenza che indica il numero di doppi legami (di-, tri-, tetra-, ecc.)



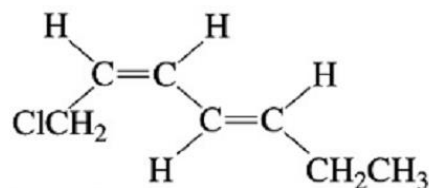
4. Se sono presenti **sostituenti**: tenere conto che la catena va numerata ricordando che questi potrebbero avere maggiore priorità rispetto al doppio legame;



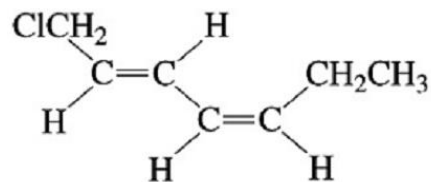
5. In caso di possibile **isomeria geometrica**, riportare tra parentesi tonde, prima del nome completo della molecola, i descrittori E/Z relativi ad ogni doppio legame. Ognuno di questi dovrà essere preceduto dal numero che identifica la posizione del doppio legame.



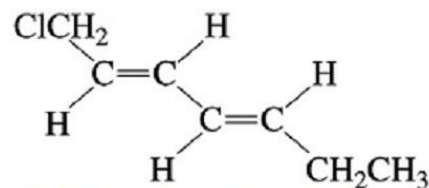
s-trans (2Z,4Z)-1-cloro-2,4-eptadiene



s-trans (2Z,4E)-1-cloro-2,4-eptadiene



s-trans (2E,4Z)-1-cloro-2,4-eptadiene



s-trans (2E,4E)-1-cloro-2,4-eptadiene

La terminologia **s-cis** ed **s-trans** si riferisce alla disposizione geometrica dei doppi legami rispetto al singolo legame (s).