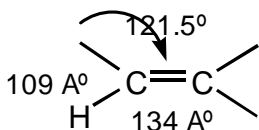


ALCHENI

Composti organici che presentano uno o più doppi legami carbonio Carbonio

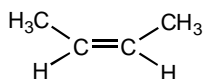
- Carattere non polare
- Molto poco solubili in acqua
- Densità più bassa dell'acqua
- Grande presenza in natura

Rappresentazione strutturale :

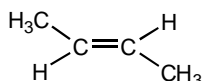


geometria trigonale planare del C :
i sei atomi coinvolti in questo legame giacciono sullo stesso piano

Isomeria Cis - Trans



Pf.	IR
-139	1650,680cm ⁻¹

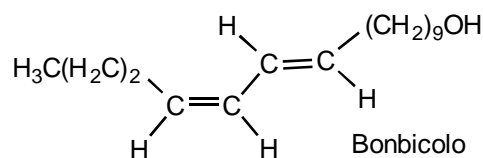


-106	1710,680cm ⁻¹
------	--------------------------

Nomenclatura IUPAC :

- Si identifica la catena più lunga che contenga il doppio legame.
- Si numera la catena in modo da dare ai C del doppio legame il numero più basso

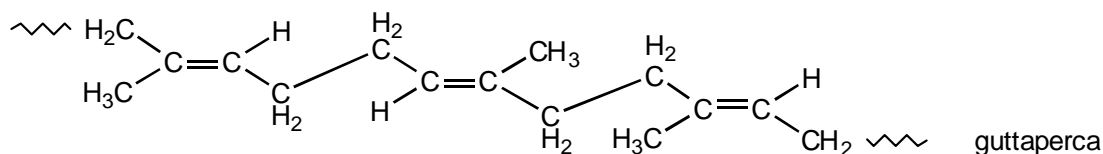
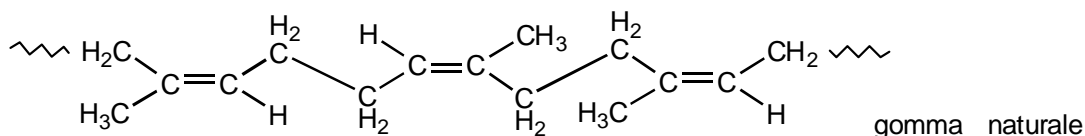
Alc-ANO ⇒ Alc-ENE



4-cis,5-trans esadecadien-16-olo
(bombycol: un feromone)

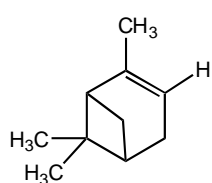
La barriera rotazionale attorno ad un doppio legame è di $\cong 50$ Kcal / mol

Due polimeri

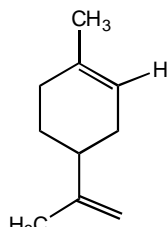


In Vetrina:

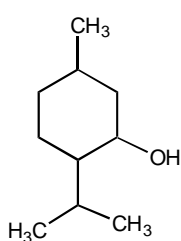
I terpeni sono una vastissima classe di composti naturali multipli dell'Isoprene (2 metil butadiene)



α pinene

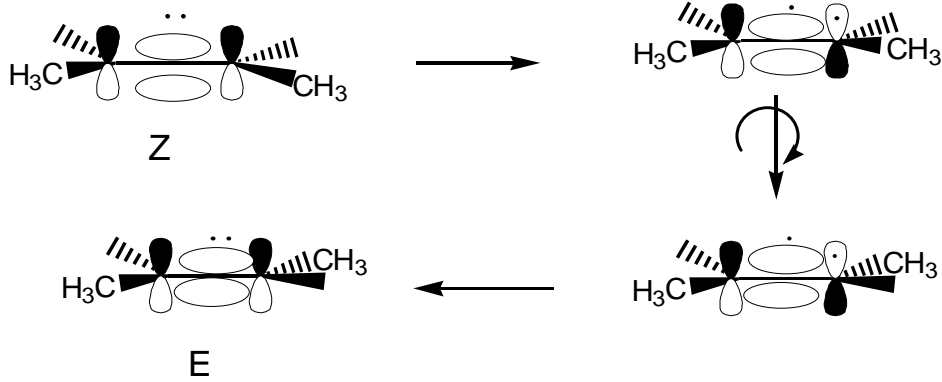


limonene



mentolo

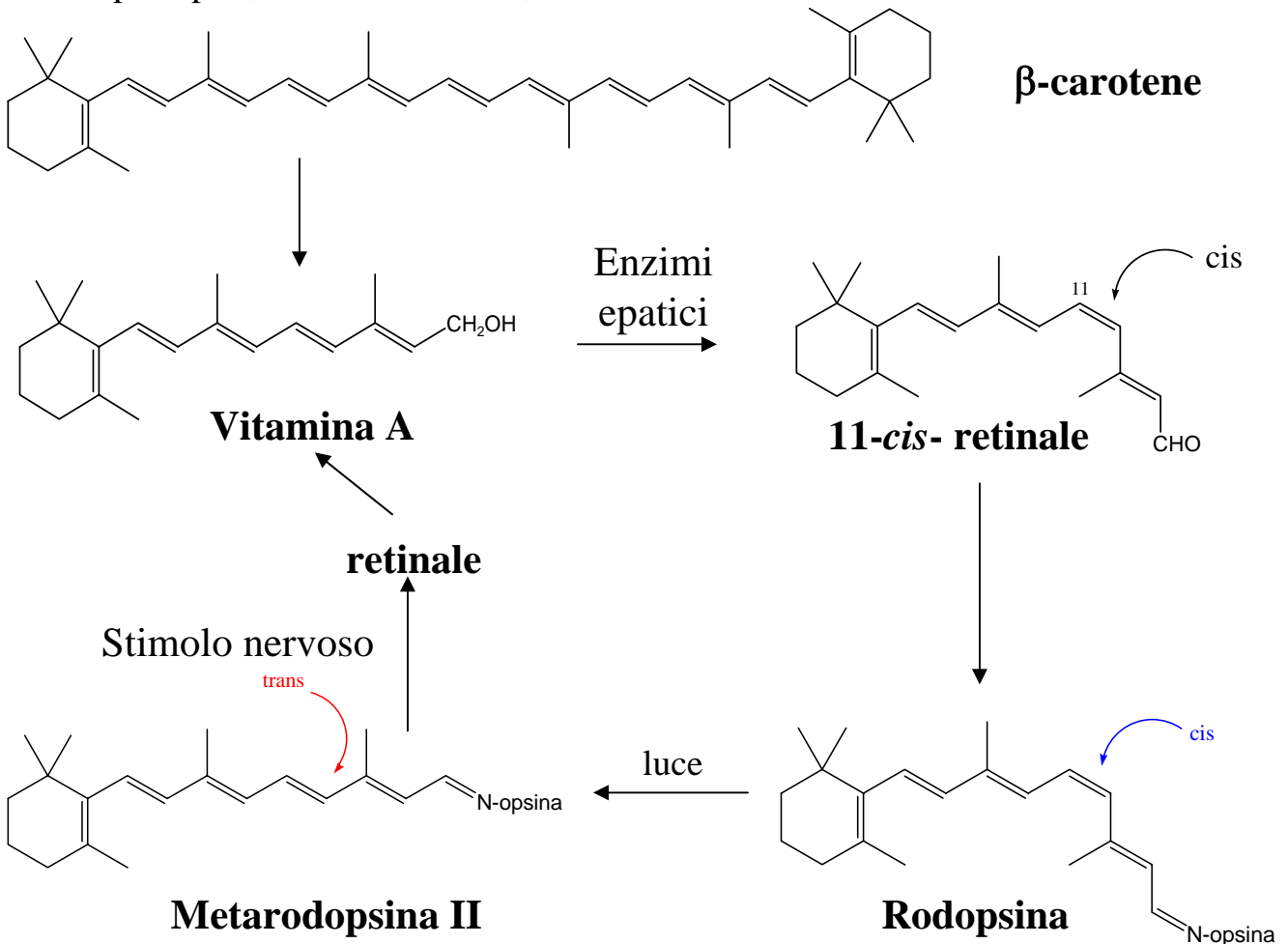
ISOMERIA cis – trans (E – Z)



La forza del legame π è di $\cong 60$ kcal /mol

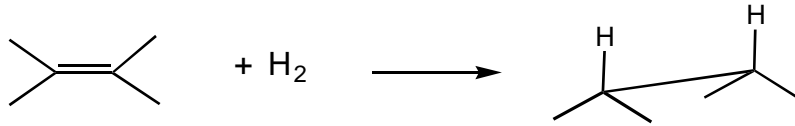
Questa isomeria è una trasformazione alla base del processo della “Visione“.

CICLO DELLA VISIONE. Nei bastoncelli, recettori luminosi presenti nell’occhio, l’11-*cis*-retinale si lega all’*opsina* (proteina) per formare la rodopsina; quando questa viene colpita dalla luce, isomerizza a *trans*-rodopsina, detta metarodopsina II. L’isomerizzazione è accompagnata da una modificazione geometrica della molecola, che genera un impulso nervoso percepito, a livello cerebrale, come visione.



Stabilità degli Alcheni

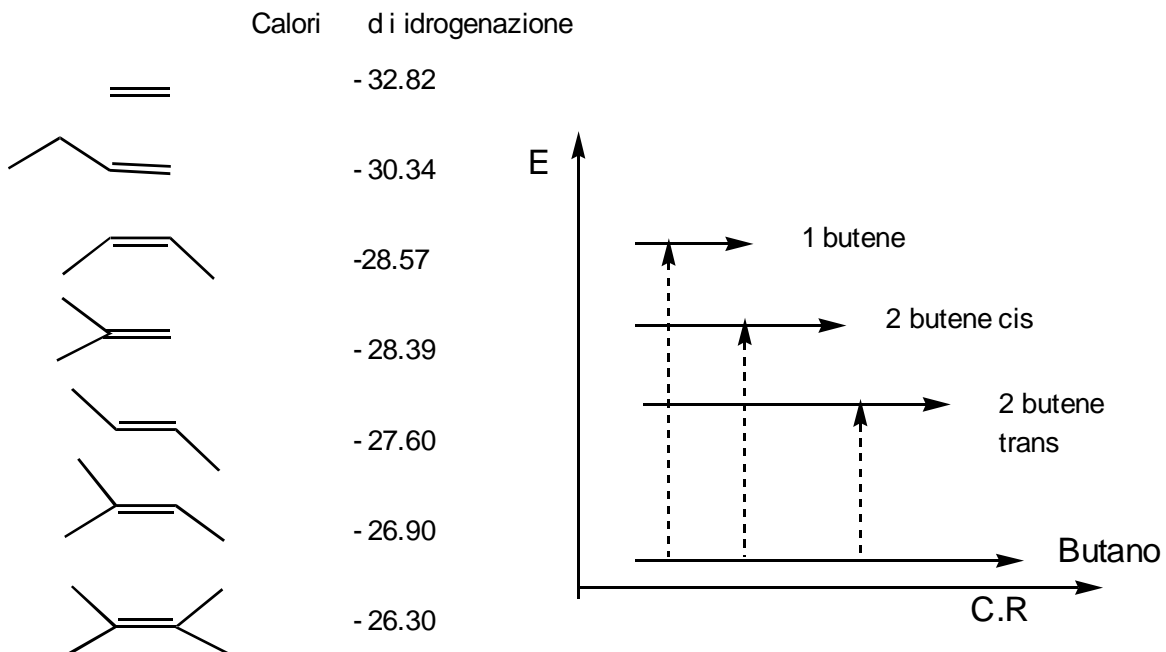
Il calore di Idrogenazione :



Dai calcoli basati sulle energie di legame si può notare che la reazione è termodinamicamente favorita, ma se mescoliamo idrogeno e un alchene essa risulta essere chimicamente inerte in assenza di un CATALIZZATORE (Platino, Palladio, Manganese , Cobalto ...)

La funzione del catalizzatore è quella di abbassare il livello energetico dello stato di transizione coordinando sulla sua superficie sia la molecola di H₂ sia dell'alchene indebolendo i legami.

Lo stesso concetto vale per la catalisi enzimatica.

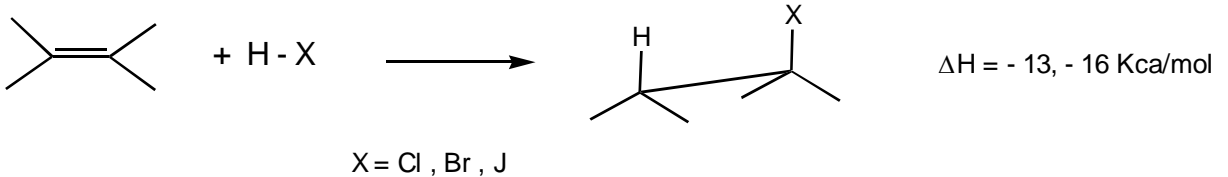


L'alchene più è sostituito più è stabile termodinamicamente.

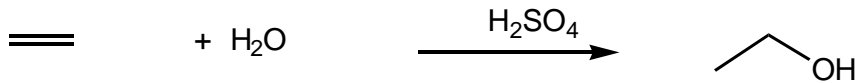
Reattività degli ALCENI

Il carattere nucleofilo della nuvola π del doppio legame ne definiscono la reattività che risulta essere quella di ADDIZIONE di acidi di Bronsted o di Lewis.

Composti donatori di Protoni reagiscono rapidamente ed esotermicamente dando prodotti di addizione.



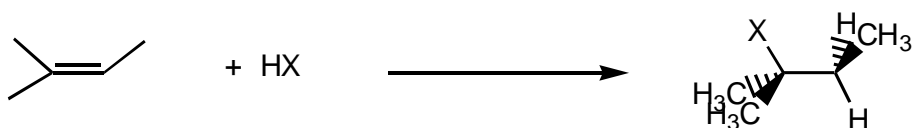
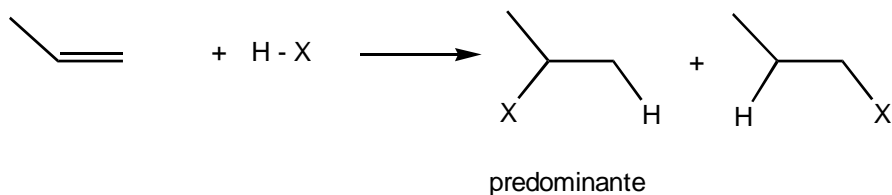
Acidi deboli quali H_2O o R-OH reagiscono solo in presenza di un acido forte come catalizzatore.



Con la catalisi dell'**aconitasidratasi**, l'addizione di H_2O all'acido aconitico, si ottengono: l'acido citrico e l'isocitrico.

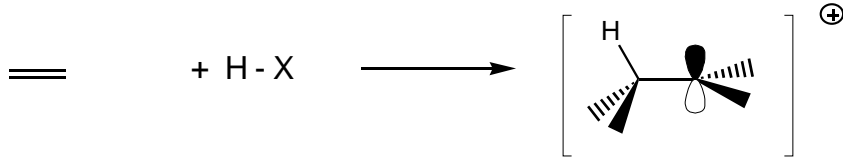
Regola di Markovnikov

- Se il doppio legame è simmetrico si ottiene un solo prodotto.
- Se il doppio legame non è simmetrico offre la possibilità di ottenere due prodotti.
- L'addizione di acidi di Bronsted a doppi legami asimmetrici da quasi esclusivamente il prodotto in cui il protone si lega al carbonio meno sostituito.

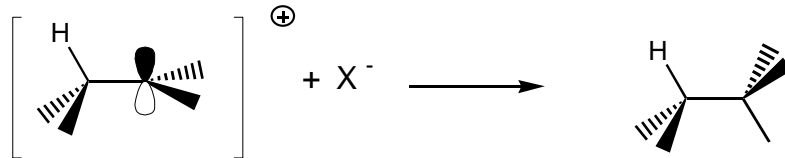


Meccanismo ionico delle reazioni di addizione di acidi di Bronsted

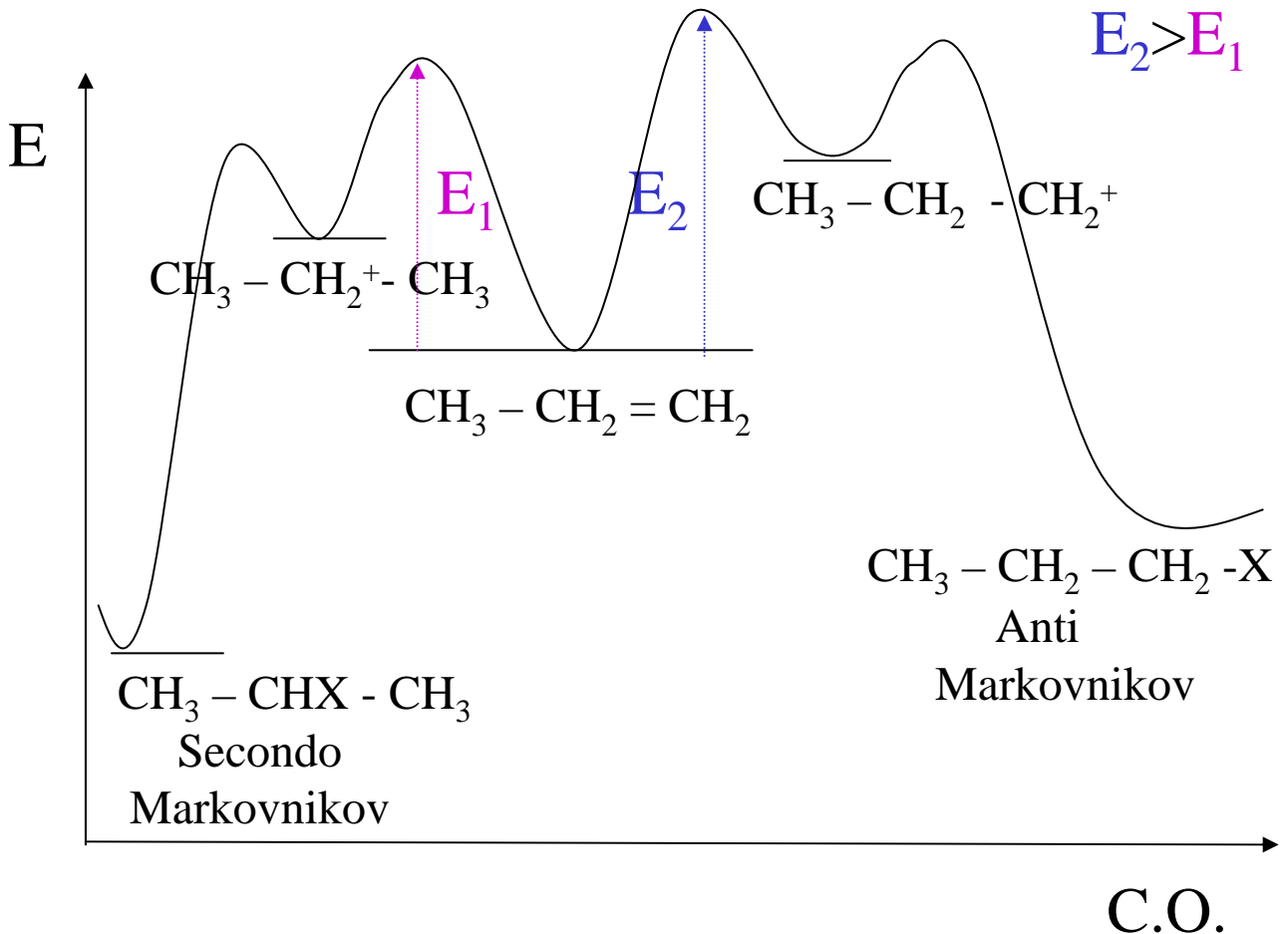
- Il doppio legame si comporta da base di Bronsted



- L'intermedio carbocationico si comporta da acido di Lewis

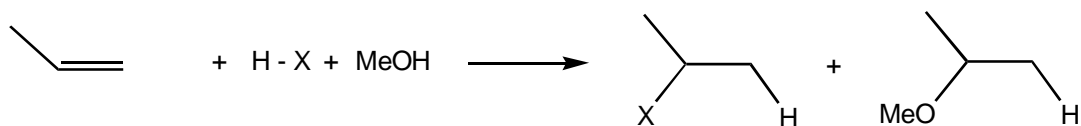


- Per un alchene non simmetrico, la protonazione può generare due carbocationi differenti, ma per il Postulato di Hammond, si formerà più rapidamente il C^+ più stabile, cioè il più sostituito.

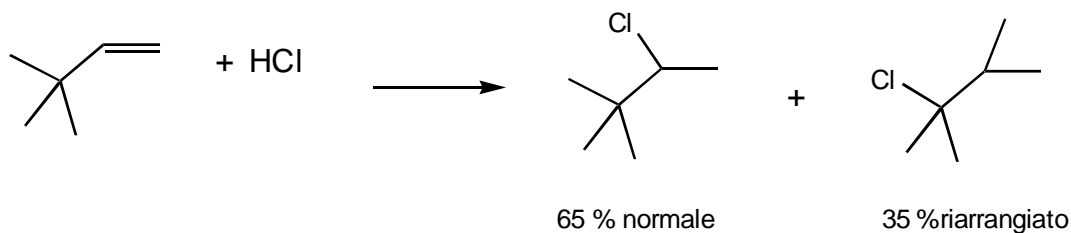


Validità del Meccanismo ionico : evidenze sperimentali

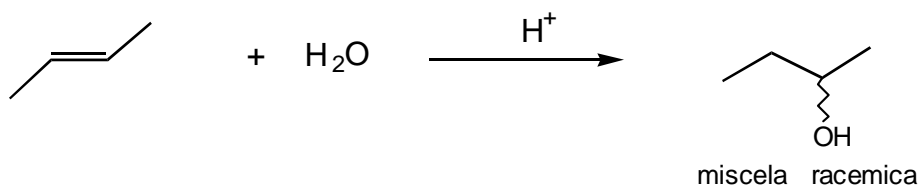
- *Il carbocatione reagirà con qualsiasi nucleofilo presente*



- *Il carbocatione darà prodotti di riarrangiamento*



- *Se si forma un carbonio chirale si avrà completa racemizzazione*



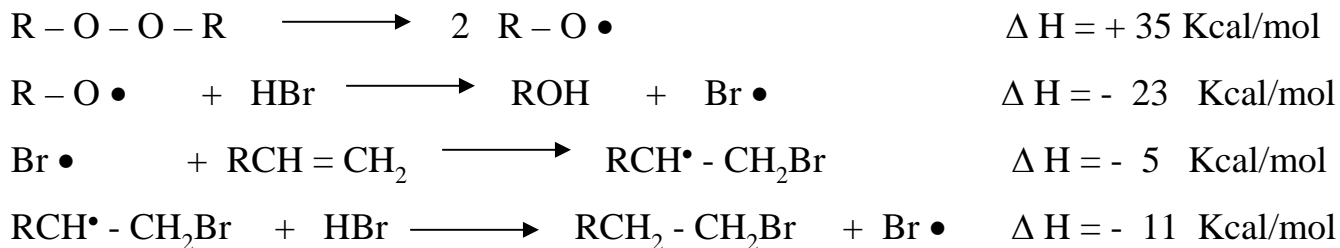
- *Sostituenti elettrondonatori (Alchili) aumenteranno la velocità di reazione*

- *Acidi di Bronsted forti reagiranno più velocemente di acidi deboli*

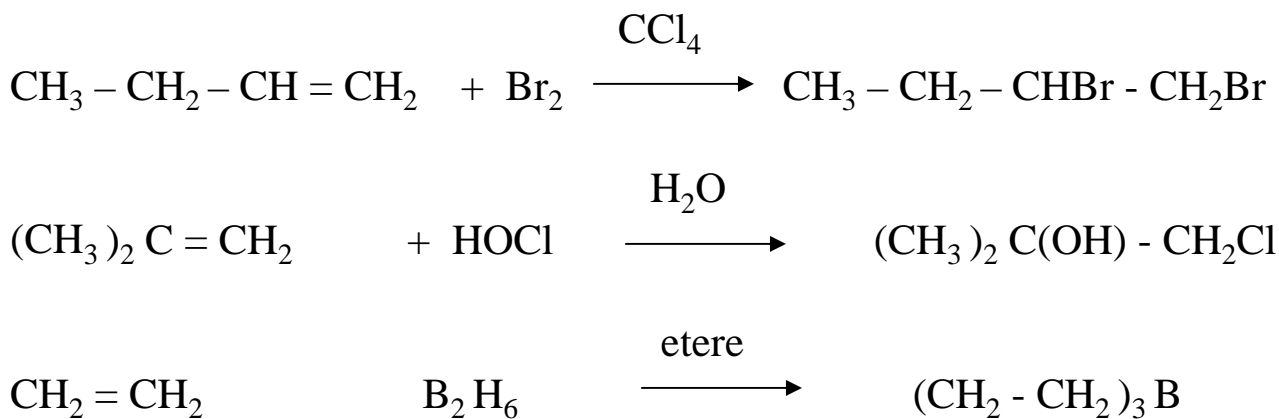
Addizione Radicalica di Acidi di Bronsted

L'importanza di questo tipo di reazione che passa attraverso la formazione di intermedi radicalici, risulta essere il tipo di prodotto che si ottiene.

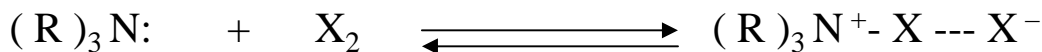
Seguendo la formazione del radicale più stabile si formerà l'alogenuro Anti Markovnikov



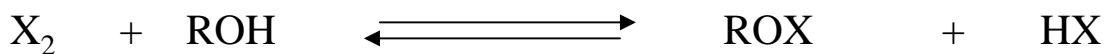
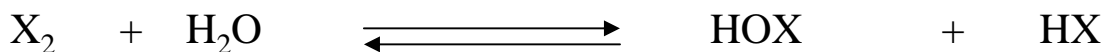
Addizione di Acidi di Lewis



Alogeni



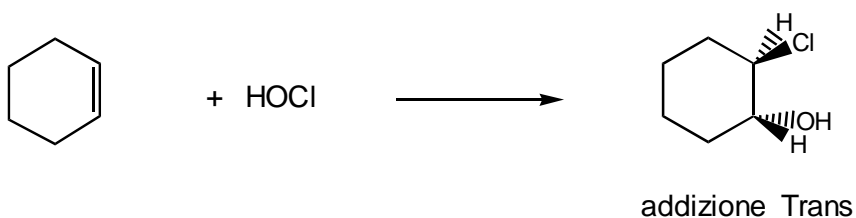
Acidi ipoalogenosi



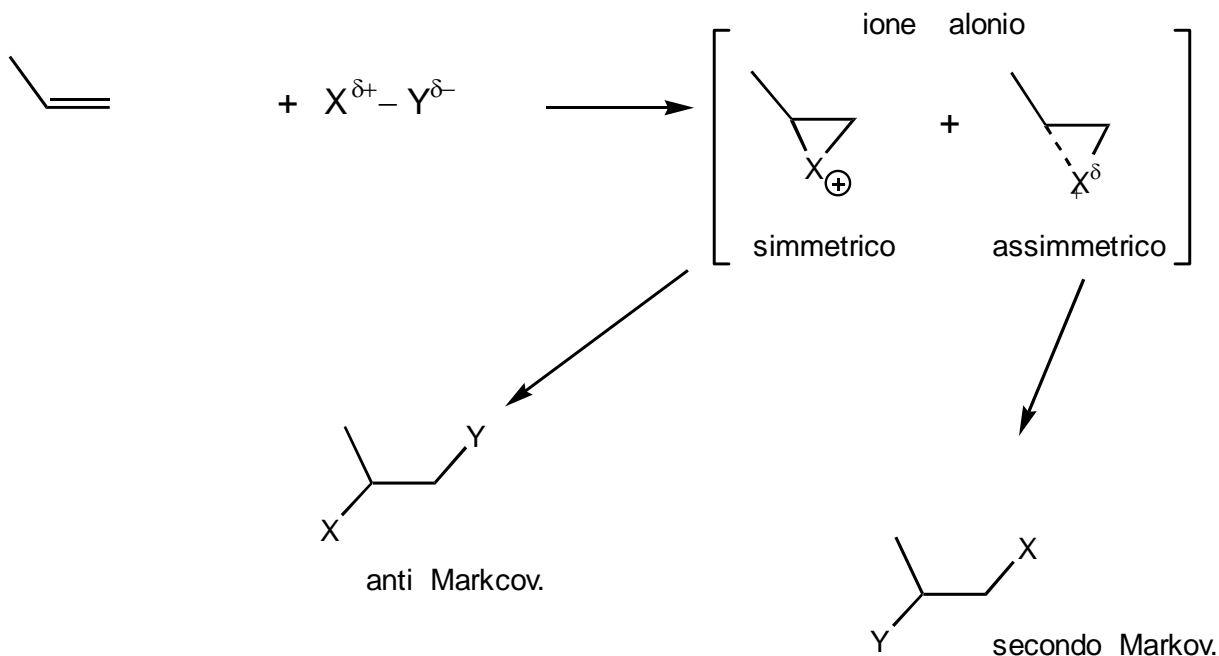
Meccanismo di addizione degli acidi di Lewis

Prove sperimentali evidenziano che non siamo in presenza dello stesso meccanismo di addizione degli acidi di Bronsted perché :

- Generalmente non si osservano prodotti di riarrangiamento
- Si ottengono a volte prodotti anti Markov.
- Si osservano addizioni trans



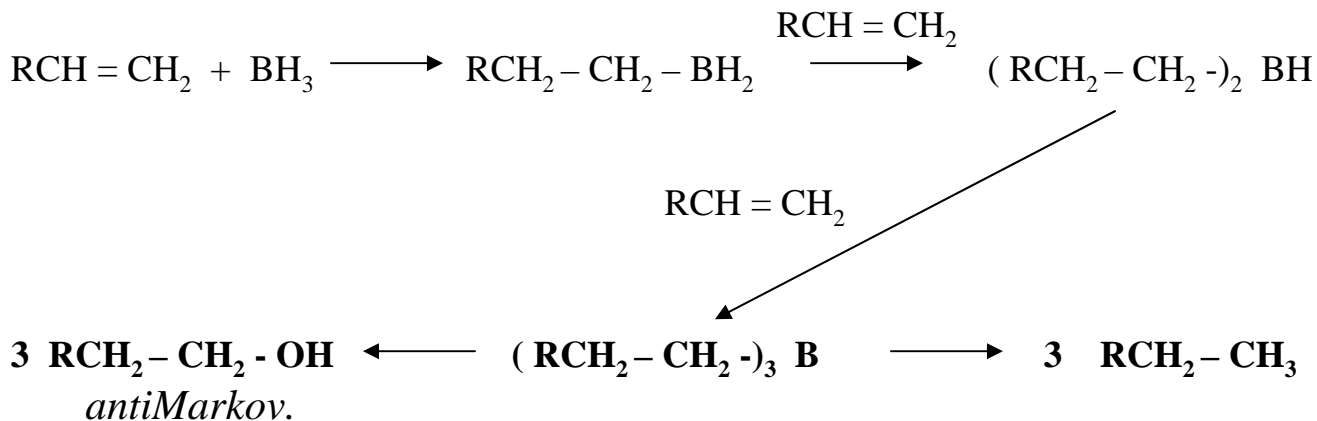
Meccanismo proposto



Addizione di Diborano

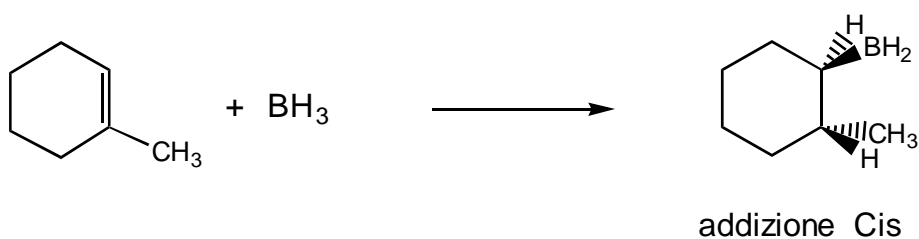


Il Boro trivalente non ha raggiunto l'ottetto quindi si comporta da elettrofilo nei confronti dell'alchene

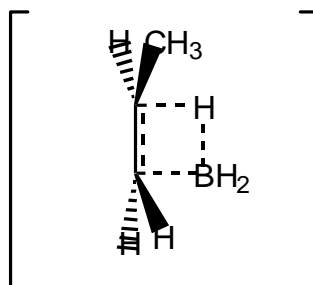


• *reazione ad un unico stadio*

• *stereochimica dell'addizione*



Stato di transizione

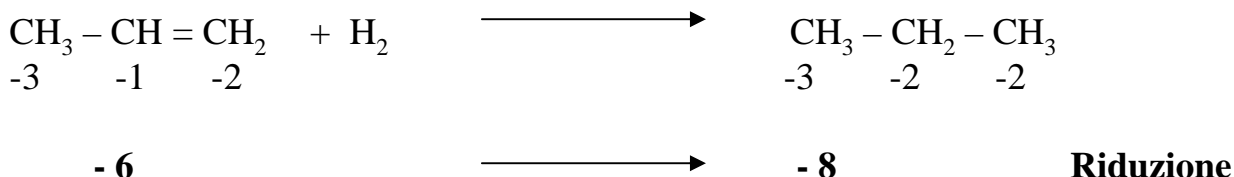
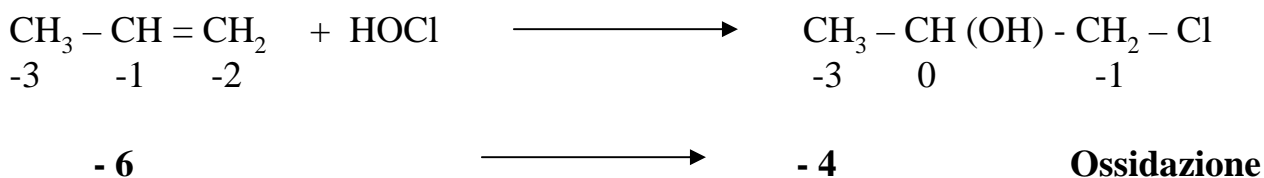


Reazioni di OSSIDO--RIDUZIONE

Il numero di ossidazione di ogni Carbonio è quel valore che annulla la somma dei valori di tutti i legami con i sostituenti, assumendo :

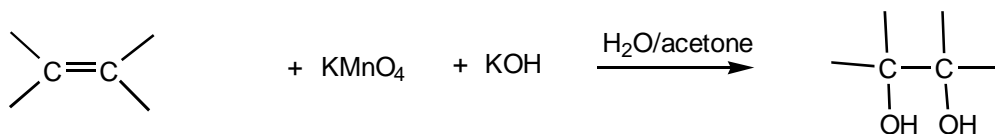
(H-) = +1 ; (C-) = 0 ; (O-) = -1 ; (O=) = -2 ; (N-) = -1 ; (N=) = -2 ; (X-) = -1 ;

- se lo stato di ossidazione aumenta si parla di ossidazione del Carbonio,
- se tale numero diminuisce si parla di Riduzione.

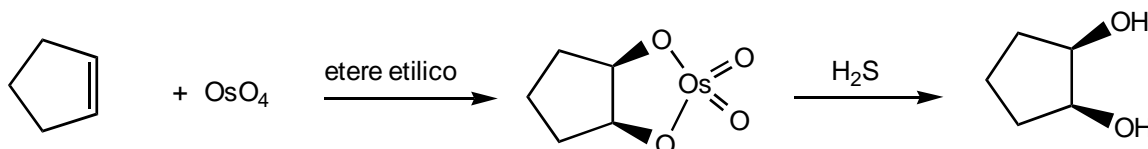


Reazioni di idrossilazione degli alcheni

Sono reazioni di ossidazione con l'introduzione di una funzione ossidrilica (-OH)



Sono, in genere addizioni di tipo CIS.

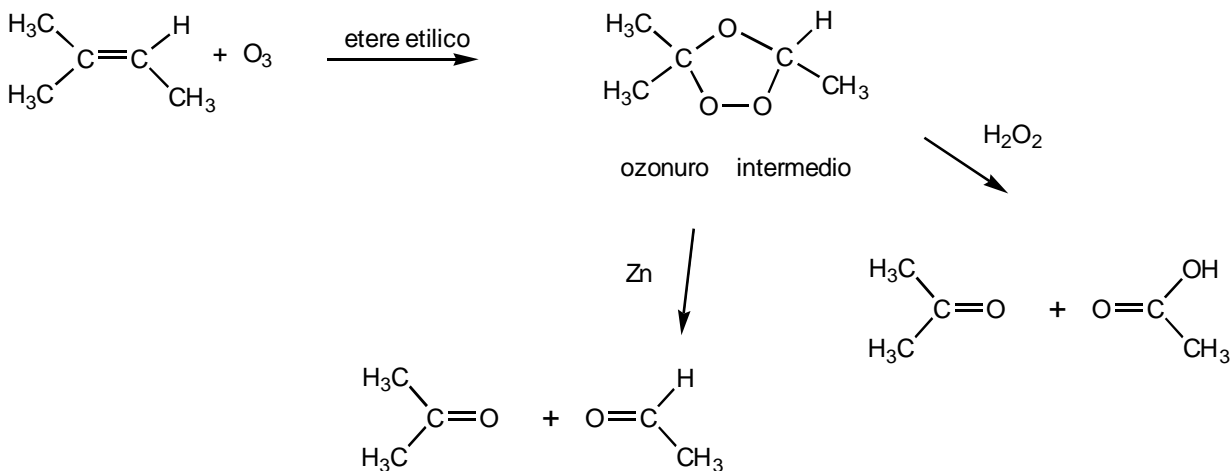


Reazioni di idrossilazione biologica sia di alcheni che di alcani, sono molto frequenti, generalmente sono metallo - enzima catalizzate.

Ozonolisi

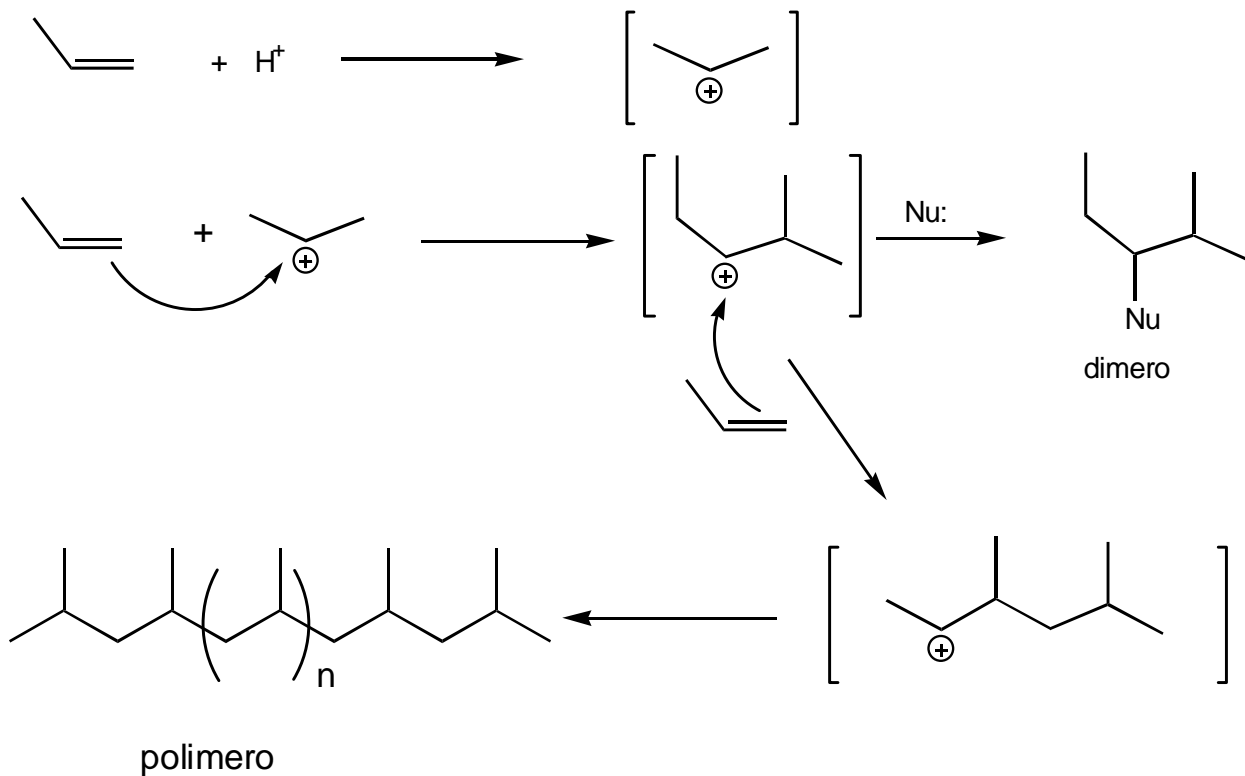
È una reazione di ossidazione ma che comporta la totale rottura del legame C = C

L'ozono (O₃) si forma per azione di scariche elettriche sull'Ossigeno.



Con queste due metodologie è possibile capire il grado di sostituzione dell'alchene

Dimerizzazione, polimerizzazione.



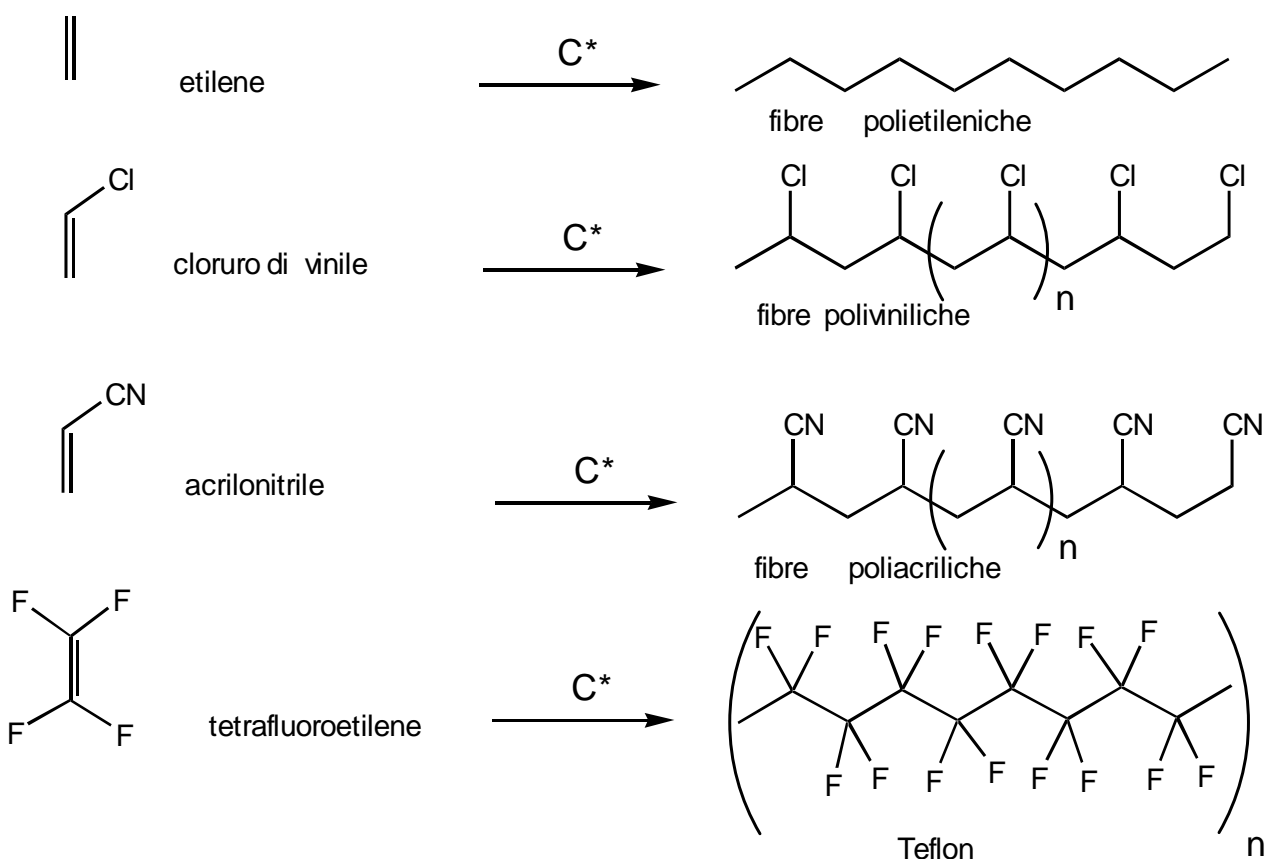
*Il doppio legame come reagisce facilmente con un H^+ può reagire con altre specie reattive come Carbanioni (C^-) o radicali (C^\cdot)
 Si ottiene in linea di principio lo stesso tipo di reazione di polimerizzazione*



$C^* = E^+$ elettrofilo, polimerizzazione cationica

$C^* = Nu^-$ nucleofilo, polimerizzazione anionica

$C^* = R^\cdot$ radicale, polimerizzazione radicalica



Complessi di Coordinazione con Metalli di Transizione

I doppi legami formano dei legami con i metalli di transizione come il Pt, il Pd, il Ni, il Rh, ecc.

Tali legami non sono come quelli visti nei composti organo – metallici (covalenti – ionici), ma sono legami a tre centri in cui sono coinvolti gli orbitali π di legame e di antilegame nell'alchene e orbitali di tipo d nel metallo.

