

## 5. Alcheni: struttura, nomenclatura e introduzione alla reattività

- (1) Alcheni: struttura, nomenclatura e introduzione alla reattività
- (2) Reattività degli alcheni e uso delle frecce curve.
- (3) Meccanismo di una reazione tra un nucleofilo e un elettrofilo.
- (4) Termodinamica e cinetica di una reazione.

# Alcheni : nomenclatura, STRUTTURA e introduzione alla reattività, termodinamica e cinetica

## FORMULE MOLECOLARI E GRADO DI INSATURAZIONE



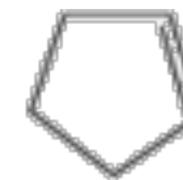
alcano



alchene



alcano ciclico



alchene ciclico



alcano

un idrocarburo saturo



alchene

un idrocarburo insaturo

# NOMENCLATURA DEGLI ALCENI

nome IUPAC:  
nome comune:



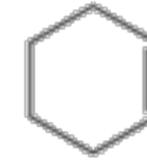
Etene  
Etilene



Propene  
Propilene

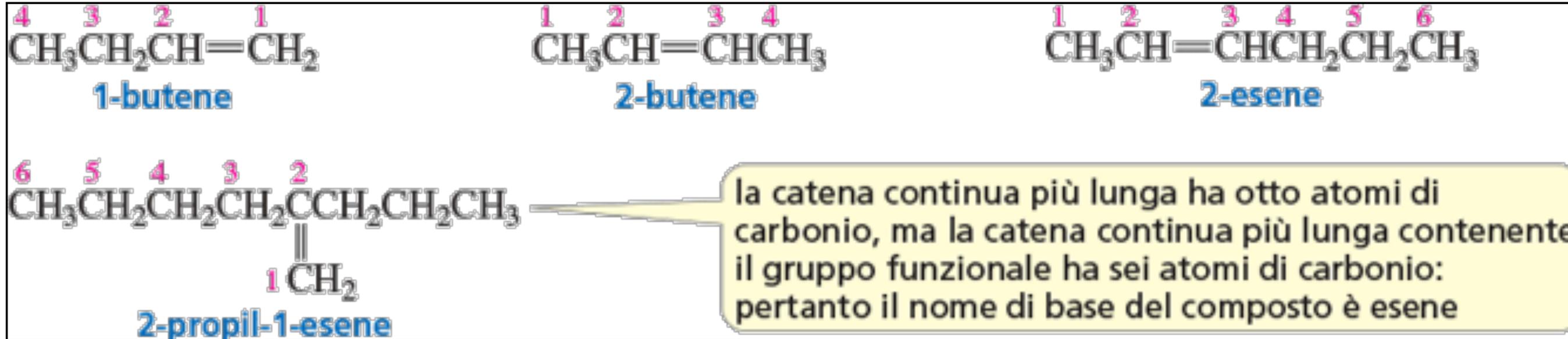


Ciclopentene

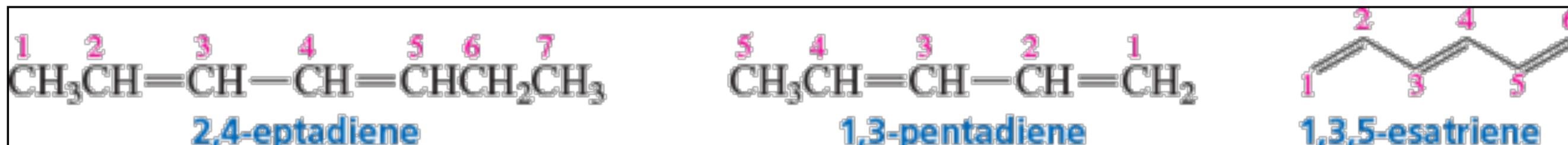


Cicloesene

1. Numerare la catena continua più lunga contenente il gruppo funzionale nella direzione che attribuisce al gruppo funzionale il numero più basso possibile.

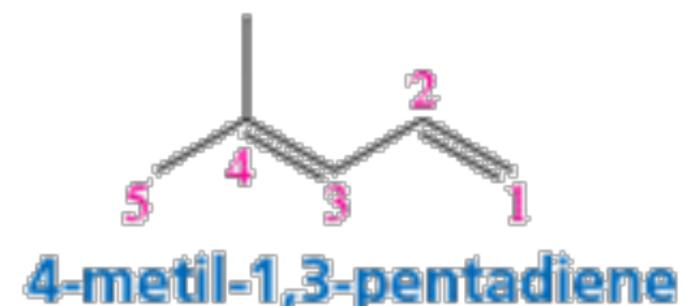
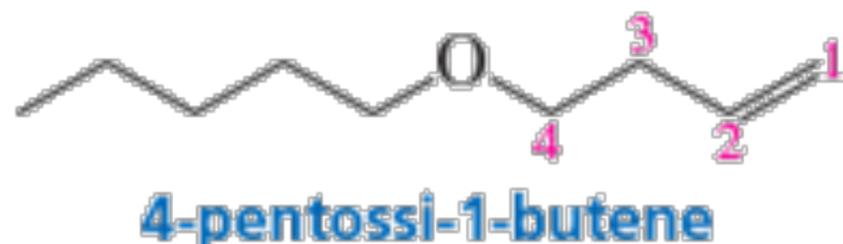
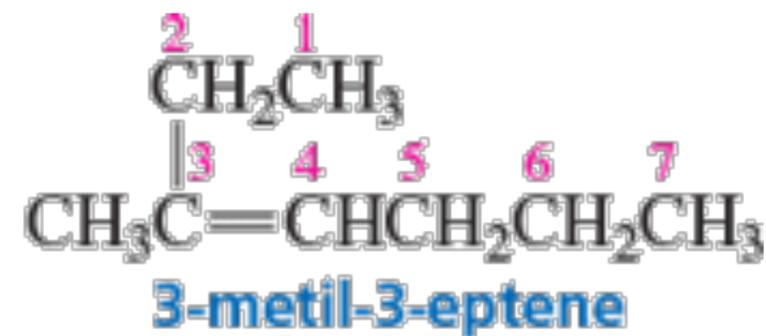
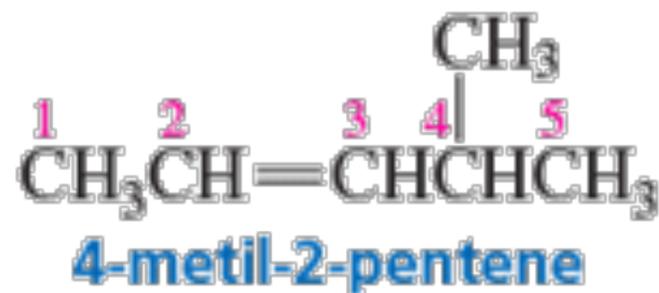


2. In un composto con due o più doppi legami, la desinenza “ano” finale del corrispondente alcano è sostituita con “adiene”, “atriene”, “atetraene”, ecc., in dipendenza del numero di doppi legami presenti nella catena principale

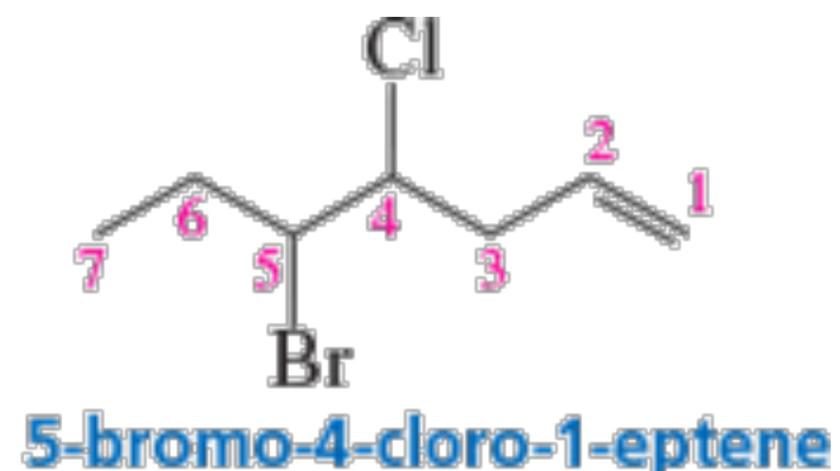
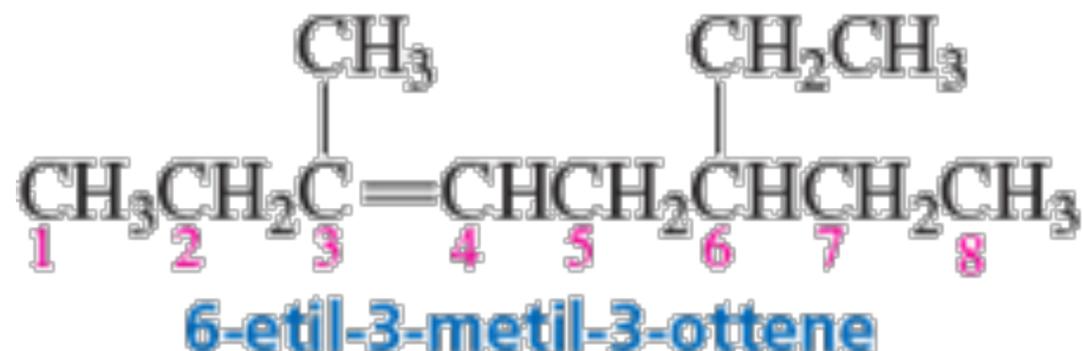


# NOMENCLATURA DEGLI ALCENI

3. Il nome di un sostituito va inserito prima del nome della catena continua più lunga contenente il gruppo funzionale, preceduto da un numero indicante il carbonio a cui il sostituito è legato. Nota che se il nome di un composto contiene sia il suffisso del gruppo funzionale che un sostituito, la catena è numerata in modo da dare al suffisso del gruppo funzionale il numero più basso possibile.

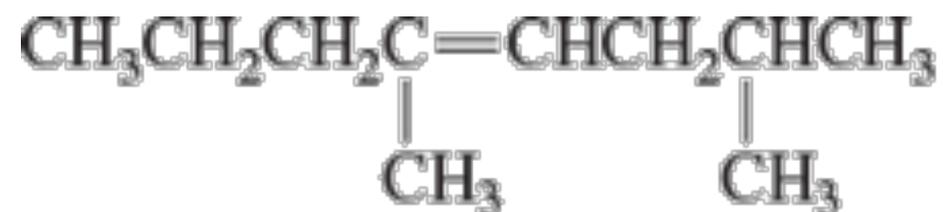


4. I sostituenti sono elencati in ordine alfabetico.



# NOMENCLATURA DEGLI ALCENI

5. Se, numerando in entrambe le direzioni, si ottiene lo stesso numero per il suffisso del gruppo funzionale dell'alchene, il nome corretto è quello in cui i sostituenti presentano il numero più basso.

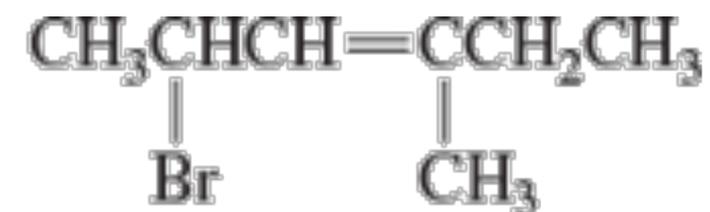


**2,5-dimetil-4-ottene**

non

**4,7-dimetil-4-ottene**

perché  $2 < 4$



**2-bromo-4-metil-3-esene**

non

**5-bromo-3-metil-3-esene**

perché  $2 < 3$

Ricorda che il nome dei sostituenti va inserito prima del nome della catena principale e il suffisso del gruppo funzionale dopo il nome dell'idrocarburo genitore.

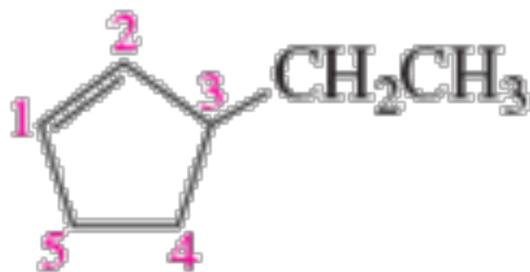
metil,  
etossi,  
cloro, ecc.

[sostituente][idrocarburo genitore][suffisso del gruppo funzionale]

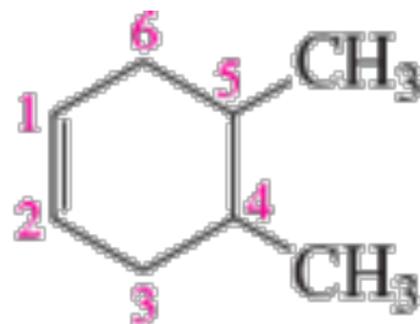
ene, olo,  
ammina, ecc.

## NOMENCLATURA DEGLI ALCENI CICLICI

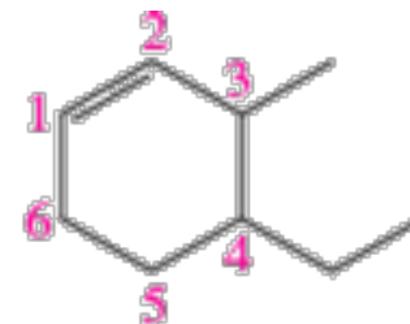
6. Negli alcheni ciclici non è necessario indicare la posizione del doppio legame perché l'anello si numera sempre in modo che il doppio legame si trovi tra i carboni 1 e 2. Per indicare la posizione di eventuali sostituenti, si numera l'anello nella direzione (oraria o antioraria) che consente di assegnare il più basso numero possibile ai sostituenti.



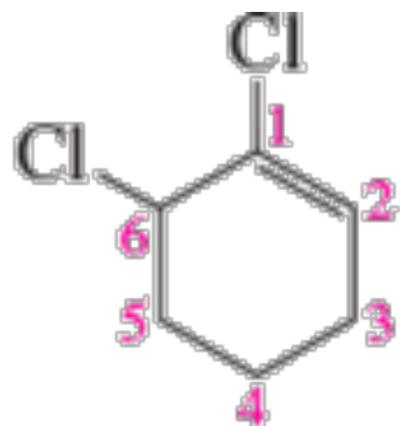
**3-etilciclopentene**



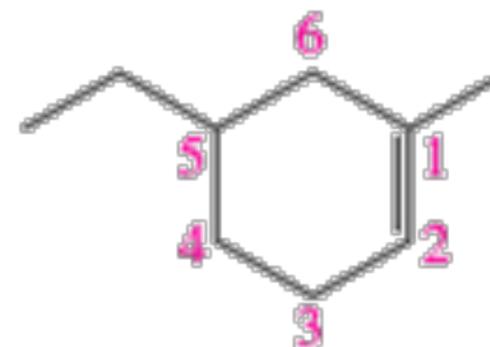
**4,5-dimetilcicloesene**



**4-etil-3-metilcicloesene**

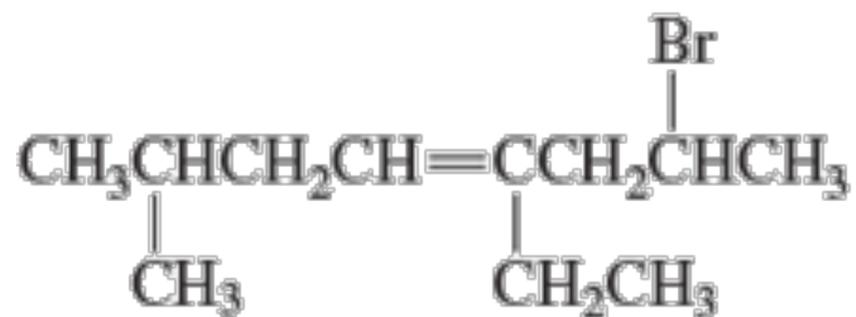


**1,6-diclorocicloesene**  
non  
**2,3-diclorocicloesene**  
perché  $1 < 2$



**5-etil-1-metilcicloesene**  
non  
**4-etil-2-metilcicloesene**  
perché  $1 < 2$

7. Quando la numerazione in entrambe le direzioni porta non solo allo stesso numero posizionale per il suffisso del gruppo funzionale dell'alchene ma anche al numero più basso di uno o più sostituenti, allora bisogna ignorare questi sostituenti e scegliere la direzione che assegna il numero più basso a uno dei sostituenti rimanenti.

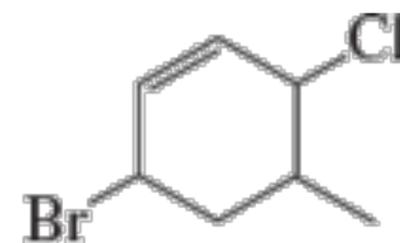


**2-bromo-4-etil-7-metil-4-ottene**

non

**7-bromo-5-etil-2-metil-4-ottene**

perché  $4 < 5$



**6-bromo-3-cloro-4-metilcicloesene**

non

**3-bromo-6-cloro-5-metilcicloesene**

perché  $4 < 5$

$\text{CH}_2=\text{CH}-$   
gruppo vinilico

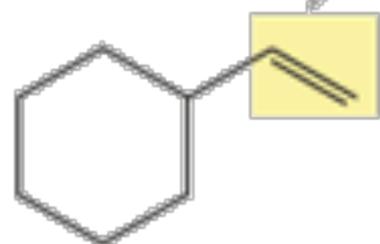
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$   
gruppo allilico

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$   
cloruro di vinile  
cloroetene

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$   
bromuro di allile  
3-bromopropene

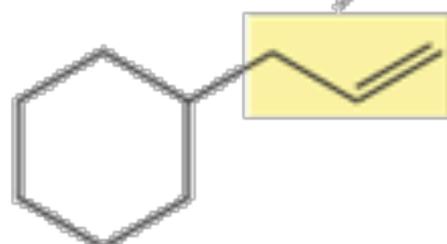
nome comune:  
nome IUPAC:

un gruppo vinilico



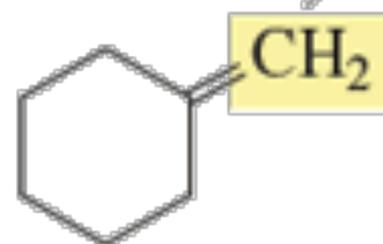
vinilcicloesano

un gruppo allilico



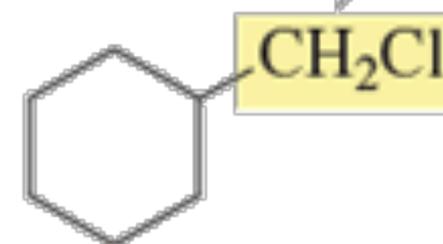
allilcicloesano

un gruppo metilenico



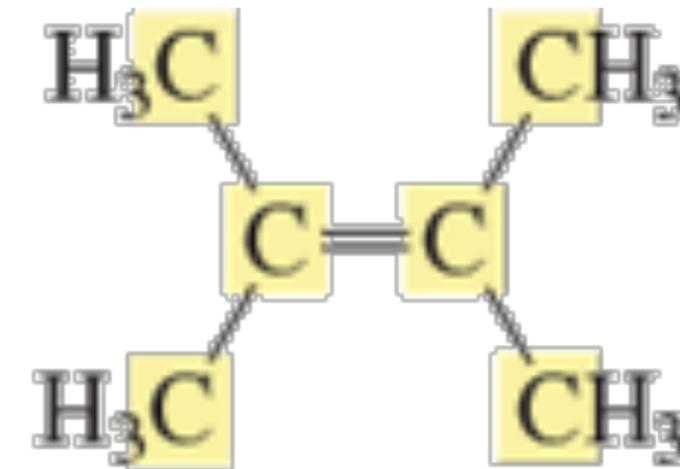
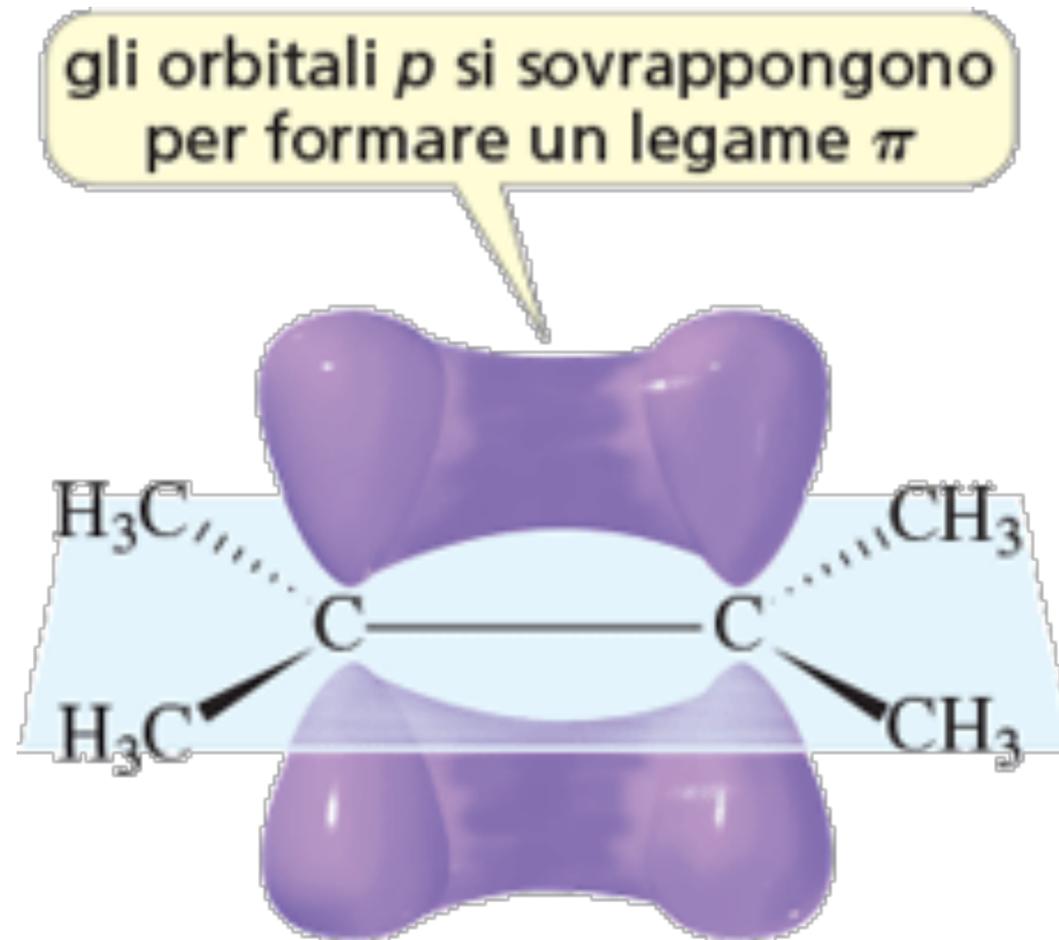
metilencicloesano

un gruppo clorometile



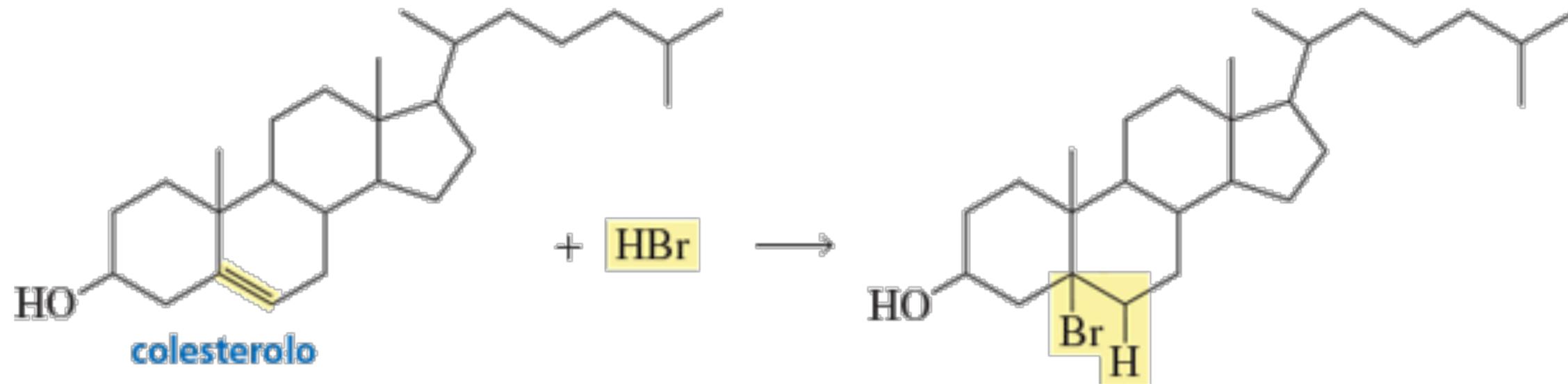
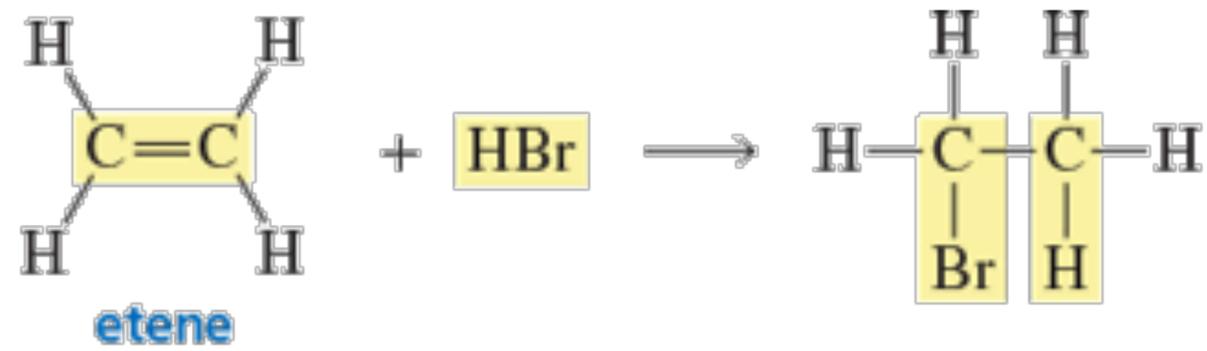
clorometilcicloesano

# STRUTTURA DEGLI ALCENI



**i sei atomi di carbonio  
giacciono sullo stesso piano**

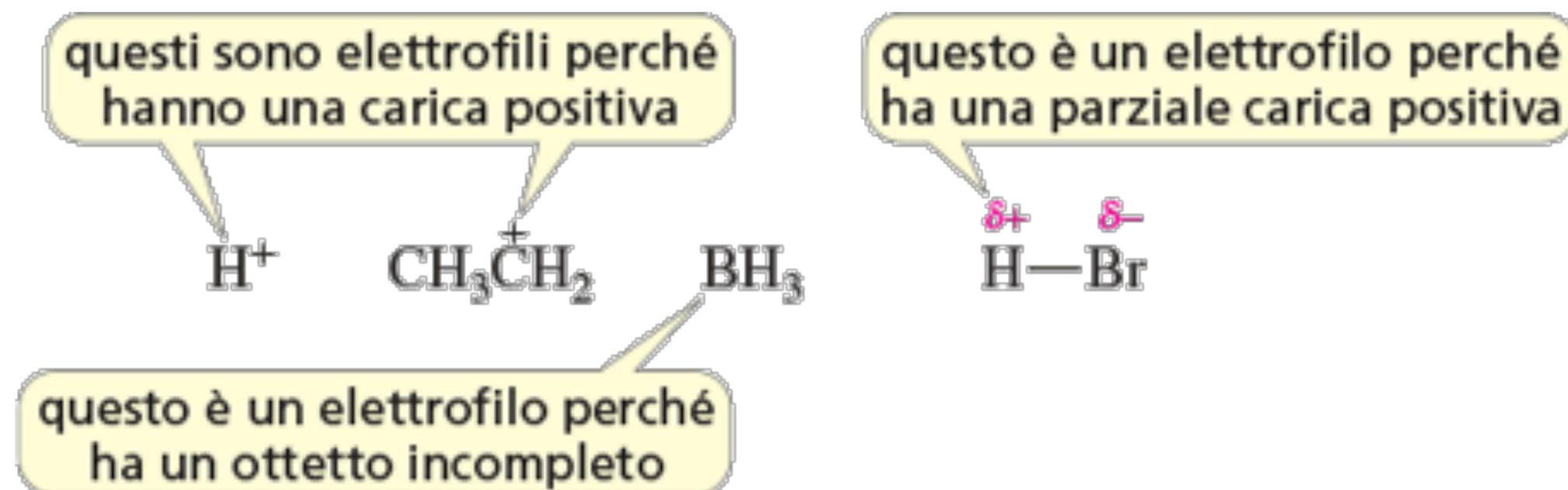
# REATTIVITÀ DEI COMPOSTI ORGANICI E GRUPPI FUNZIONALI



# REATTIVITÀ DEGLI ALCENI • USO DELLE FRECCE CURVE

## ELETTROFILI

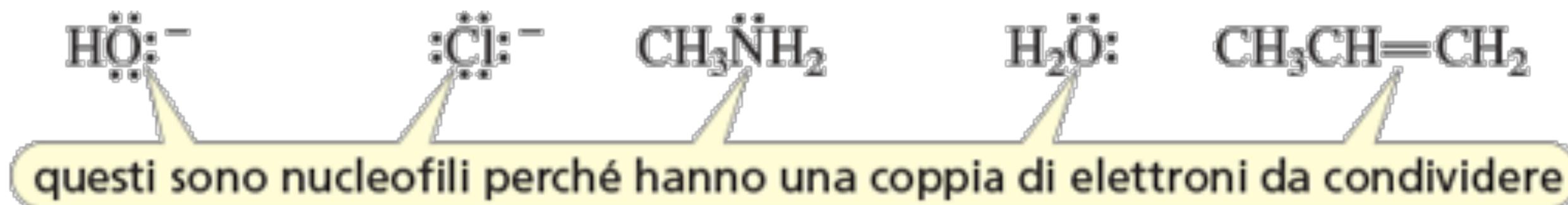
Una specie (un atomo o una molecola) povera di elettroni viene detta elettrofila. Letteralmente “elettrofilo” significa “amante degli elettroni” (dal greco phile: amante). Un elettrofilo è una specie in cerca di una coppia di elettroni. È facile riconoscere un elettrofilo: possiede una carica netta positiva, una parziale carica positiva oppure un otetto incompleto che può accettare elettroni.



# REATTIVITÀ DEGLI ALCENI • USO DELLE FRECCE CURVE

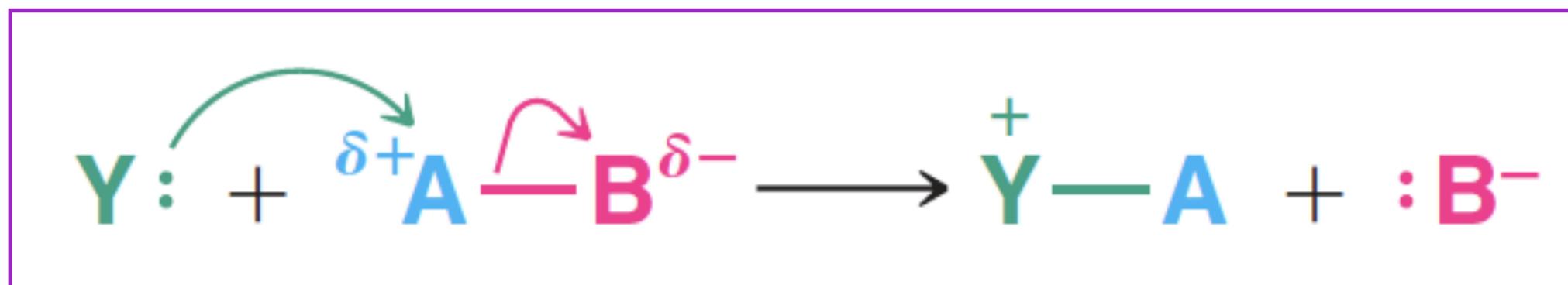
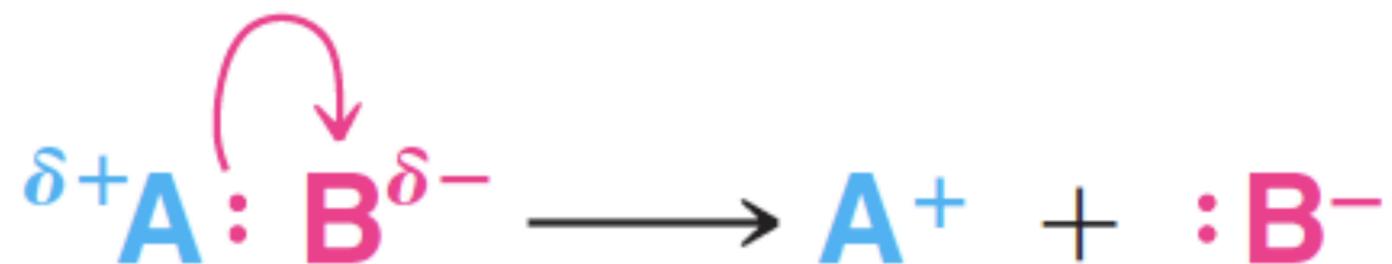
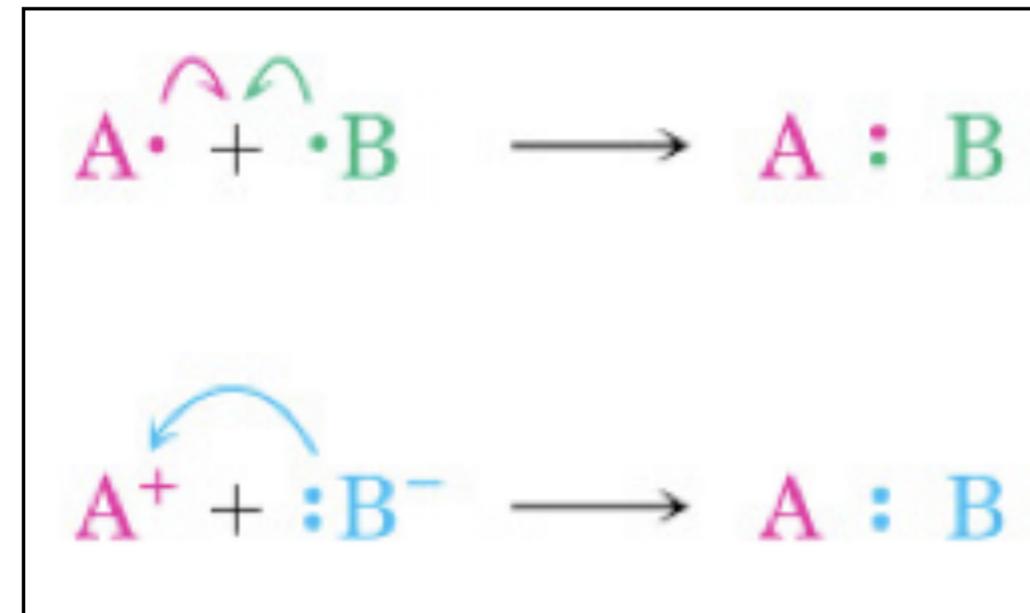
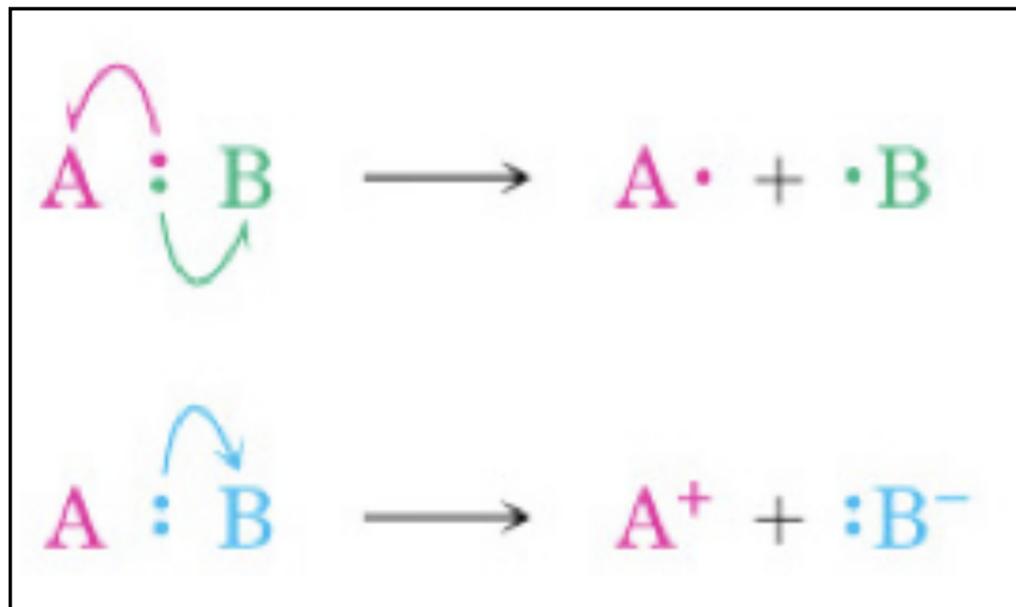
## Nucleofili

Una specie (un atomo o una molecola) ricca di elettroni viene detta nucleofila. Un nucleofilo possiede una coppia di elettroni che può condividere. Poiché un nucleofilo possiede elettroni da condividere mentre un elettrofilo è in cerca di elettroni, non c'è da sorprendersi se essi si attraggono reciprocamente. La regola precedente può, quindi, essere riformulata come: un nucleofilo reagisce con un elettrofilo.



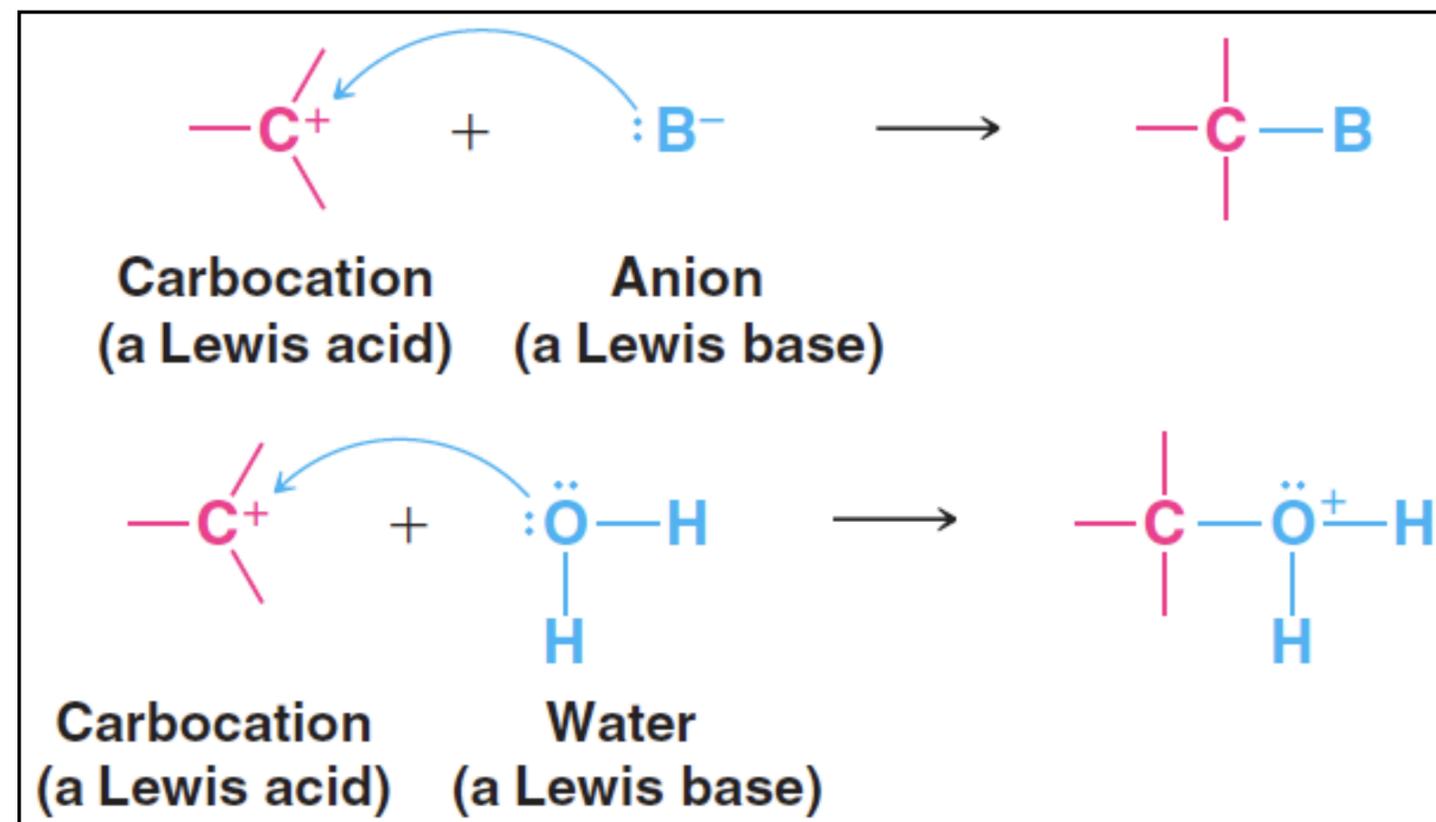
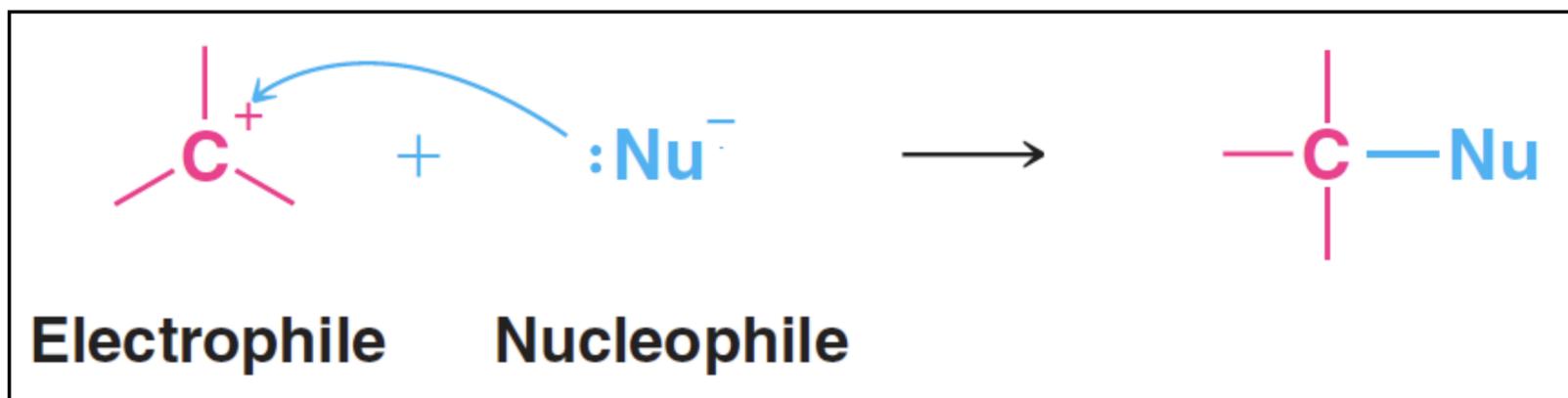
Dire che un elettrofilo reagisce con un nucleofilo equivale a dire che un acido di Lewis reagisce con una base di Lewis.

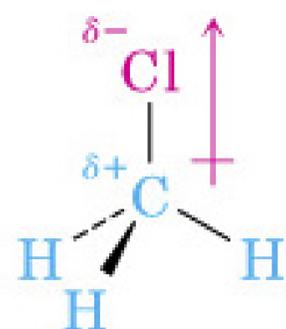
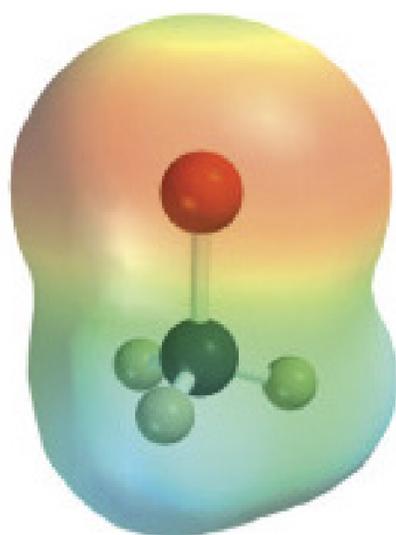
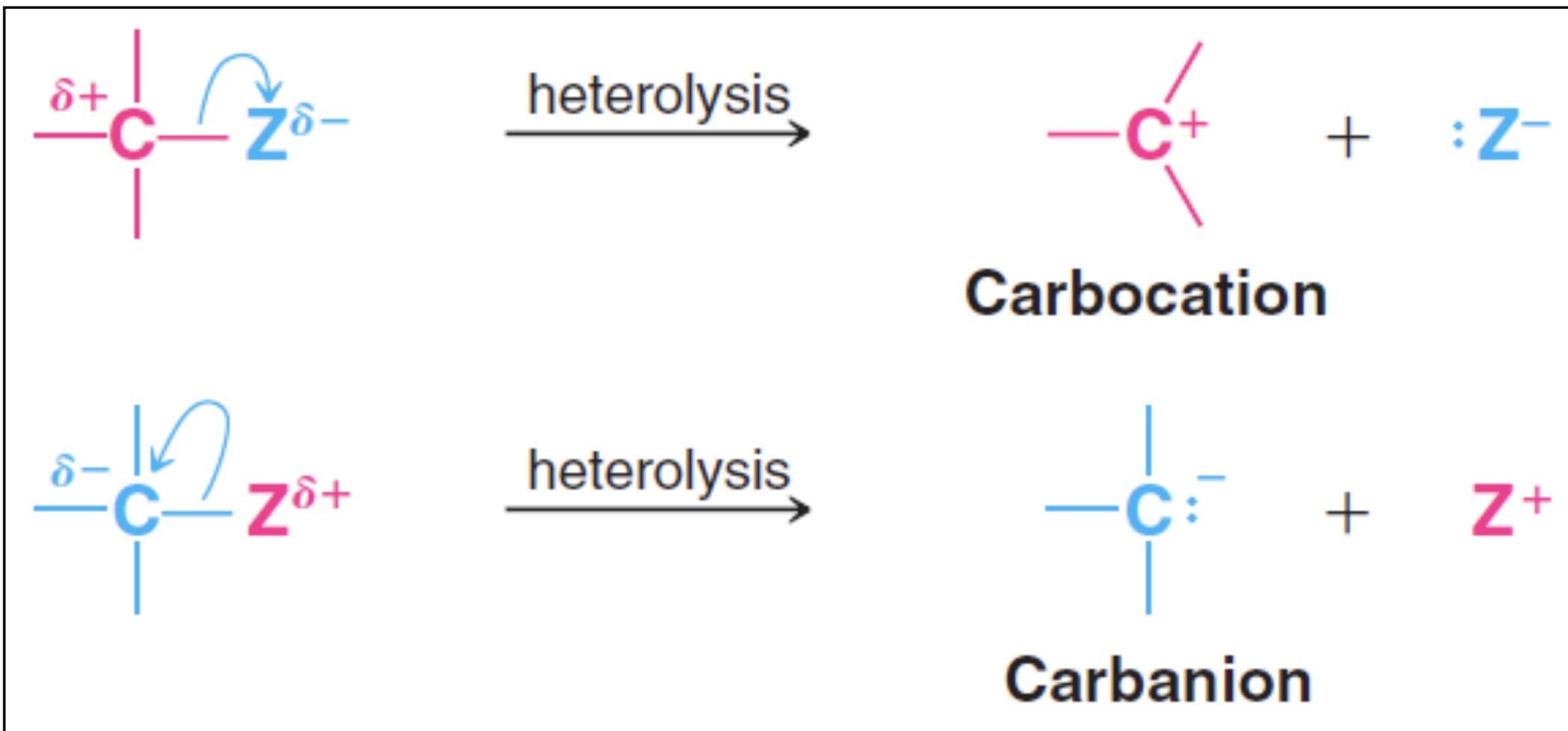
## Il meccanismo di una reazione



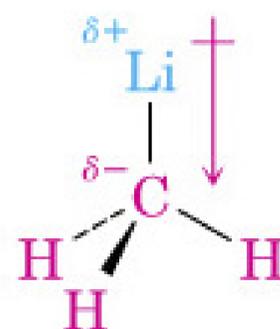
## Il meccanismo di una reazione

Il meccanismo di una reazione descrive passo passo il processo grazie al quale i reagenti sono trasformati in prodotti.

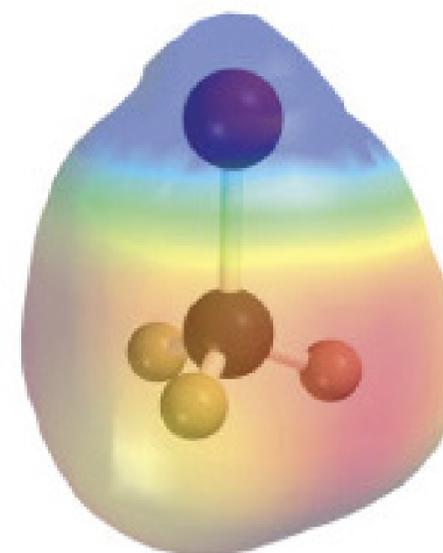




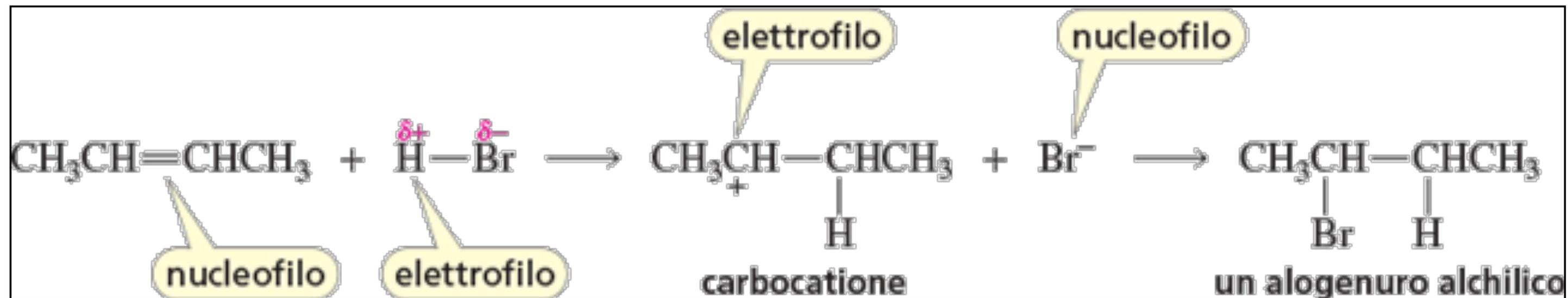
**Clorometano**



**Metillitio**



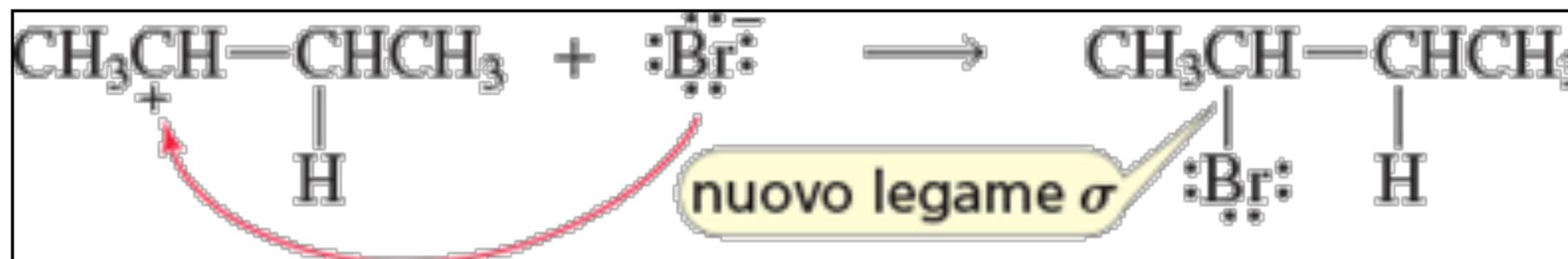
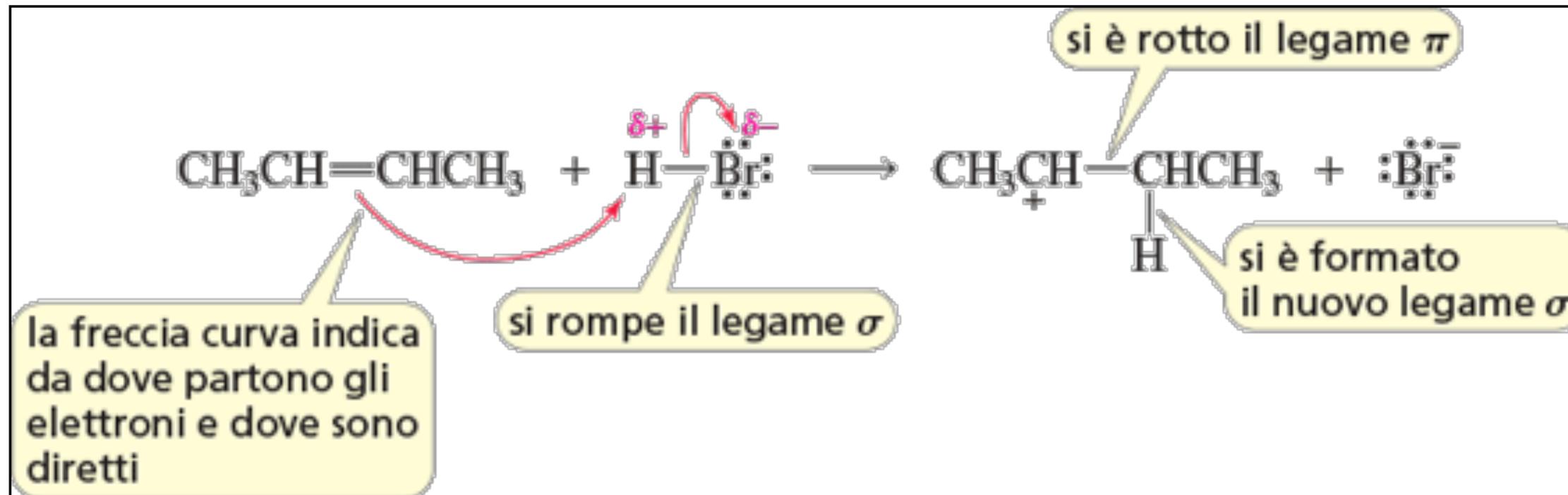
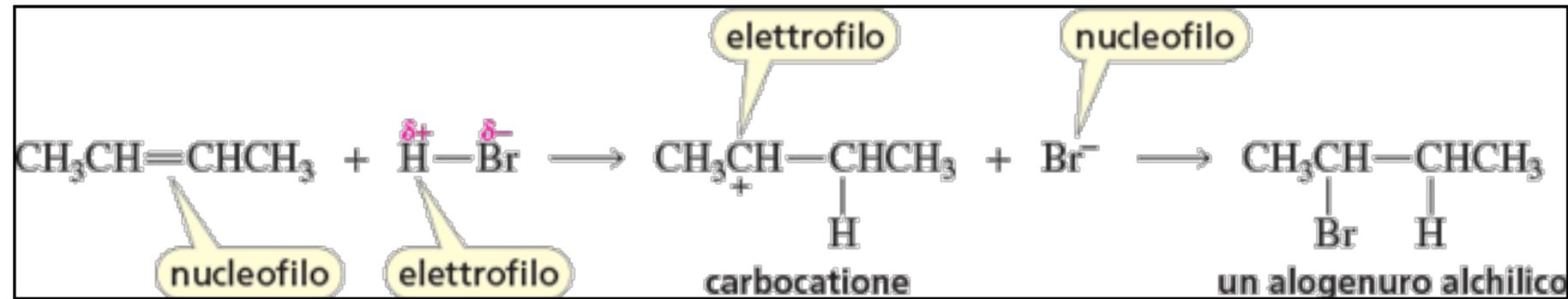
## Il meccanismo di una reazione: uso delle frecce



## Uso delle frecce per la comprensione di un meccanismo di una reazione

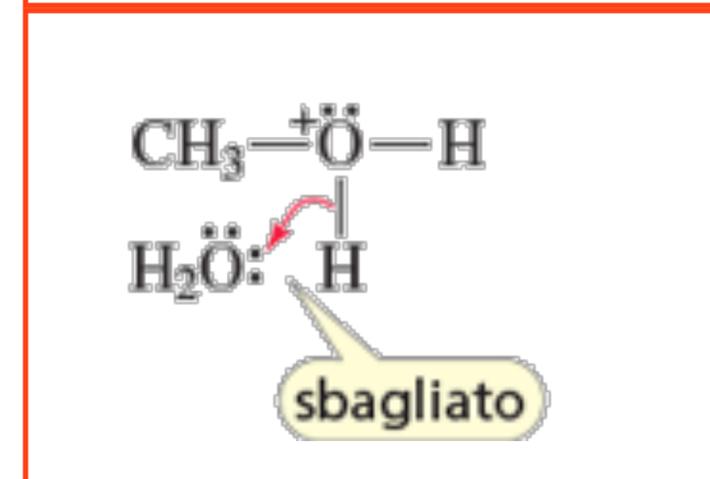
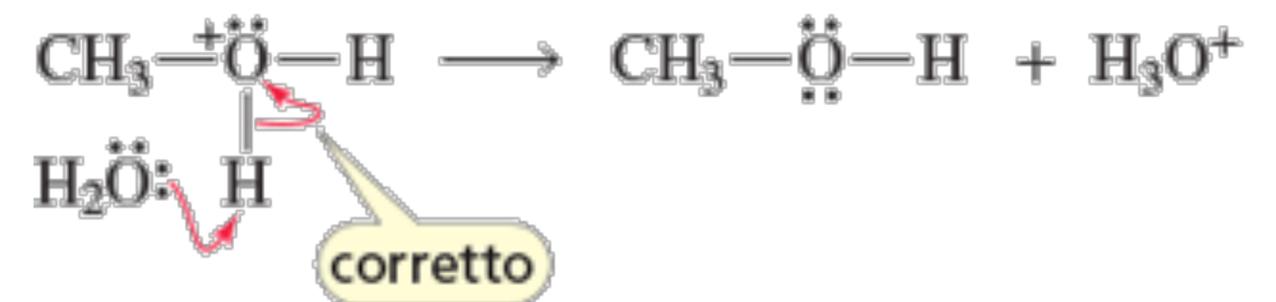
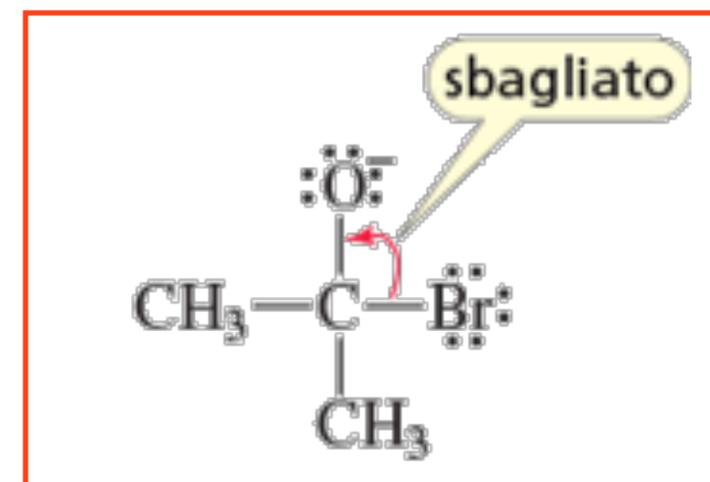
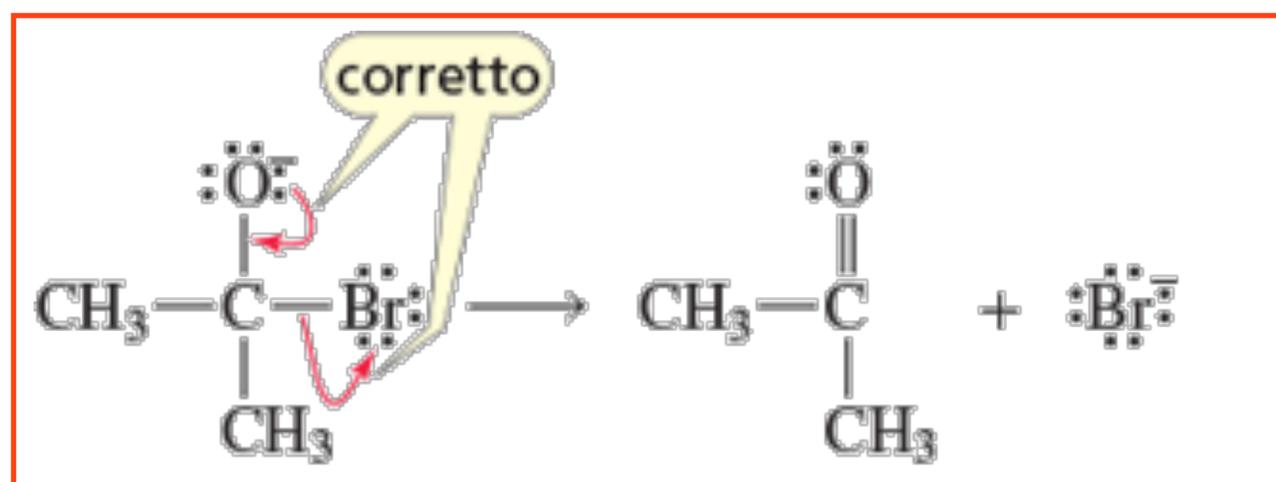
- **Le frecce curve mostrano come si spostano gli elettroni quando si formano nuovi legami covalenti e quelli preesistenti si rompono.**
- **Ogni freccia rappresenta il movimento simultaneo di due elettroni (una coppia di elettroni) da un nucleofilo (coda della freccia) verso un elettrofilo (punta della freccia).**
- **La coda della freccia è posizionata in corrispondenza degli elettroni nel reagente; essa parte sempre da una coppia di elettroni non condivisa o da un legame.**
- **La punta della freccia indica dove gli elettroni si trasferiscono nel prodotto; essa indica sempre un atomo o un legame.**

# Il meccanismo di una reazione: uso delle frecce per una reazione di addizione elettrofilica a un alchene



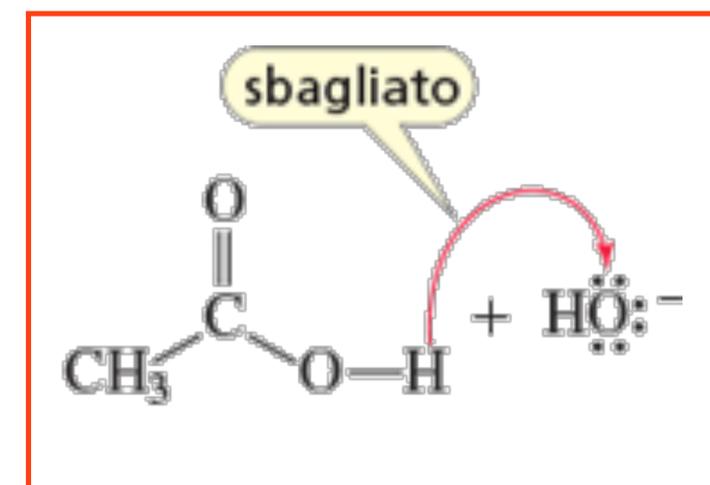
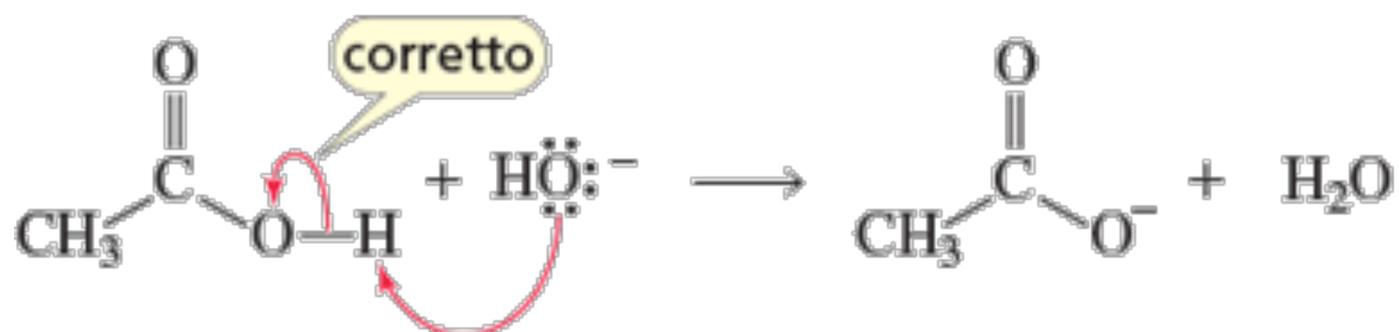
## Qualche appunto sulle frecce curve

1. Una freccia è utilizzata per mostrare sia il legame che si forma che quello che si scinde. Una freccia parte sempre da una coppia non condivisa o da un legame e punta verso un atomo o verso un legame. Disegna le frecce in modo che esse puntino nella direzione del flusso degli elettroni, e non in senso contrario. Questo implica che una freccia parte da un atomo carico negativamente e si dirige verso un atomo carico positivamente.

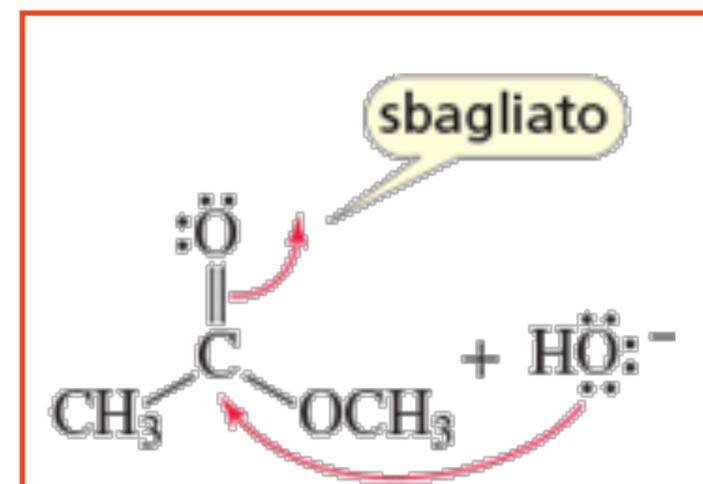
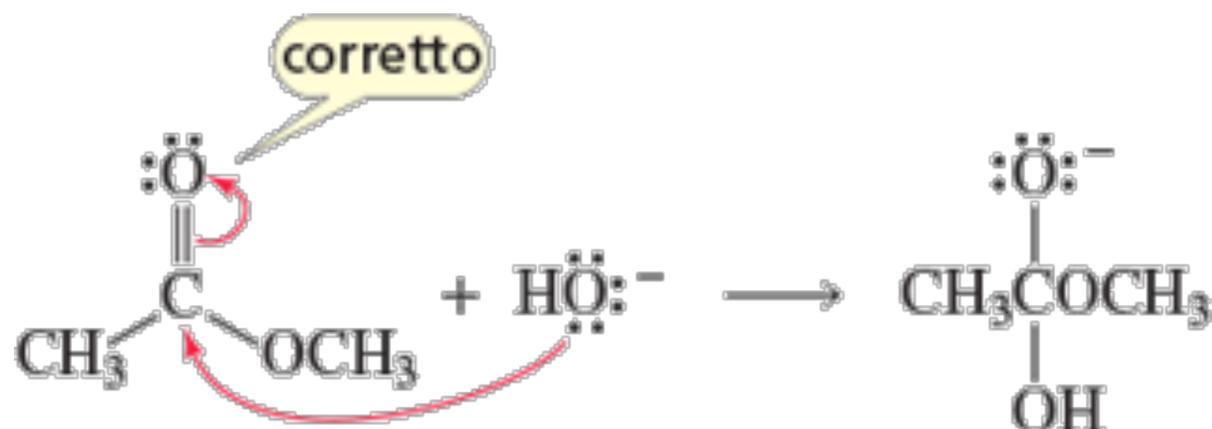


## Qualche appunto sulle frecce curve

2. Le frecce curve sono utilizzate per indicare il movimento degli elettroni. Non usare le frecce curve per indicare lo spostamento di un atomo. Ad esempio, non utilizzare una freccia, come indicato a destra nella reazione, per indicare una deprotonazione:

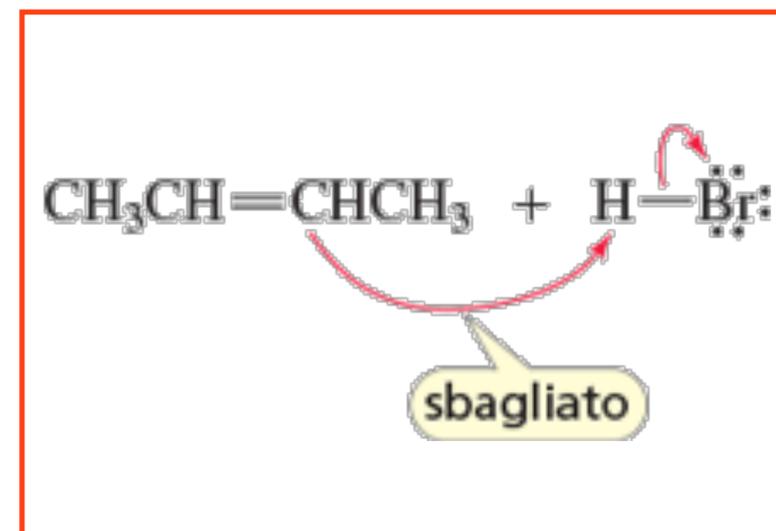
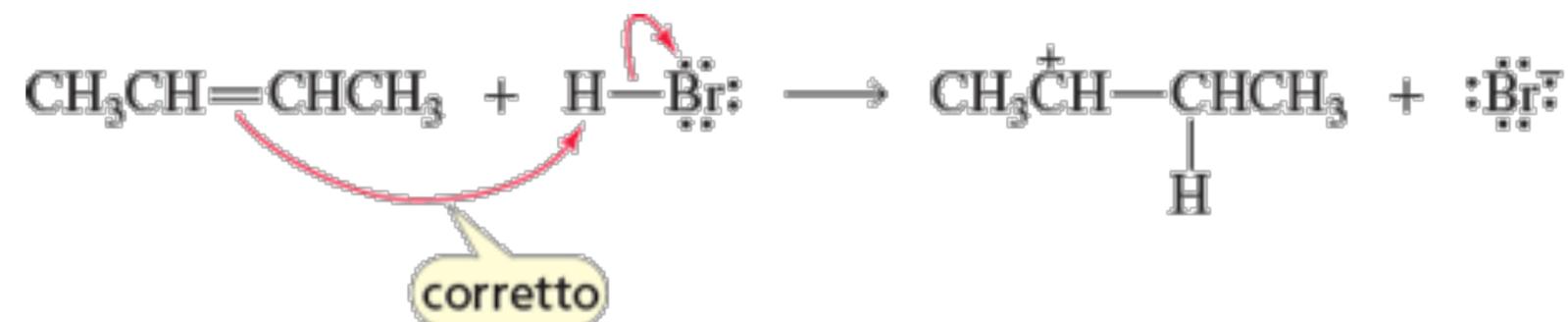


3. La punta di una freccia curva punta sempre verso un atomo o verso un legame. Non disegnare mai frecce che puntano nel vuoto.

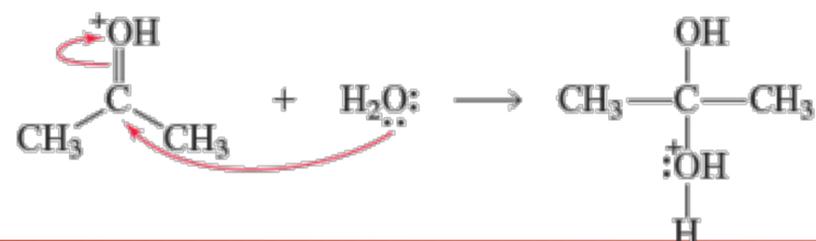
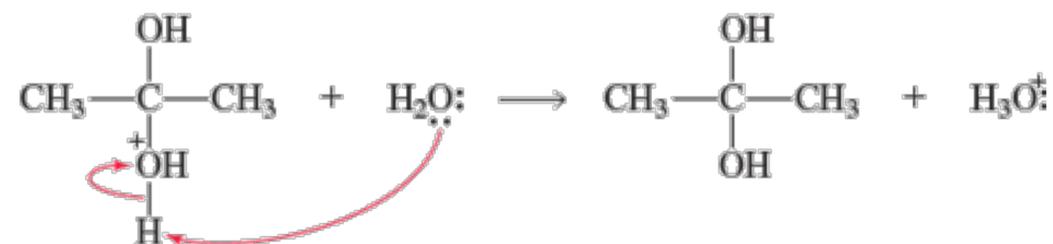
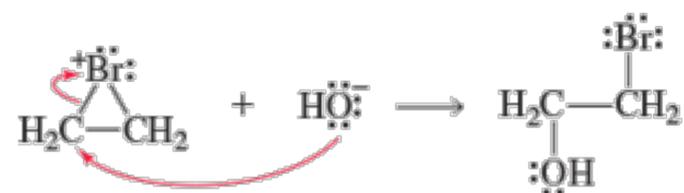
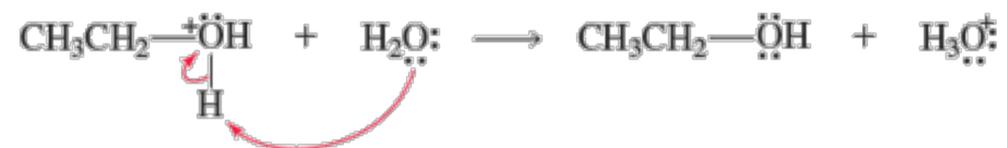
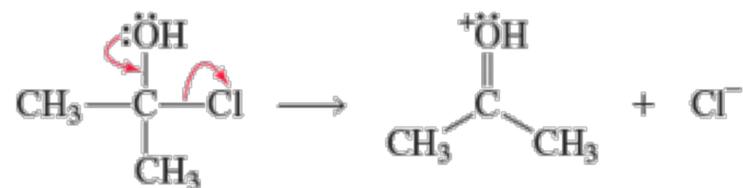


## Qualche appunto sulle frecce curve

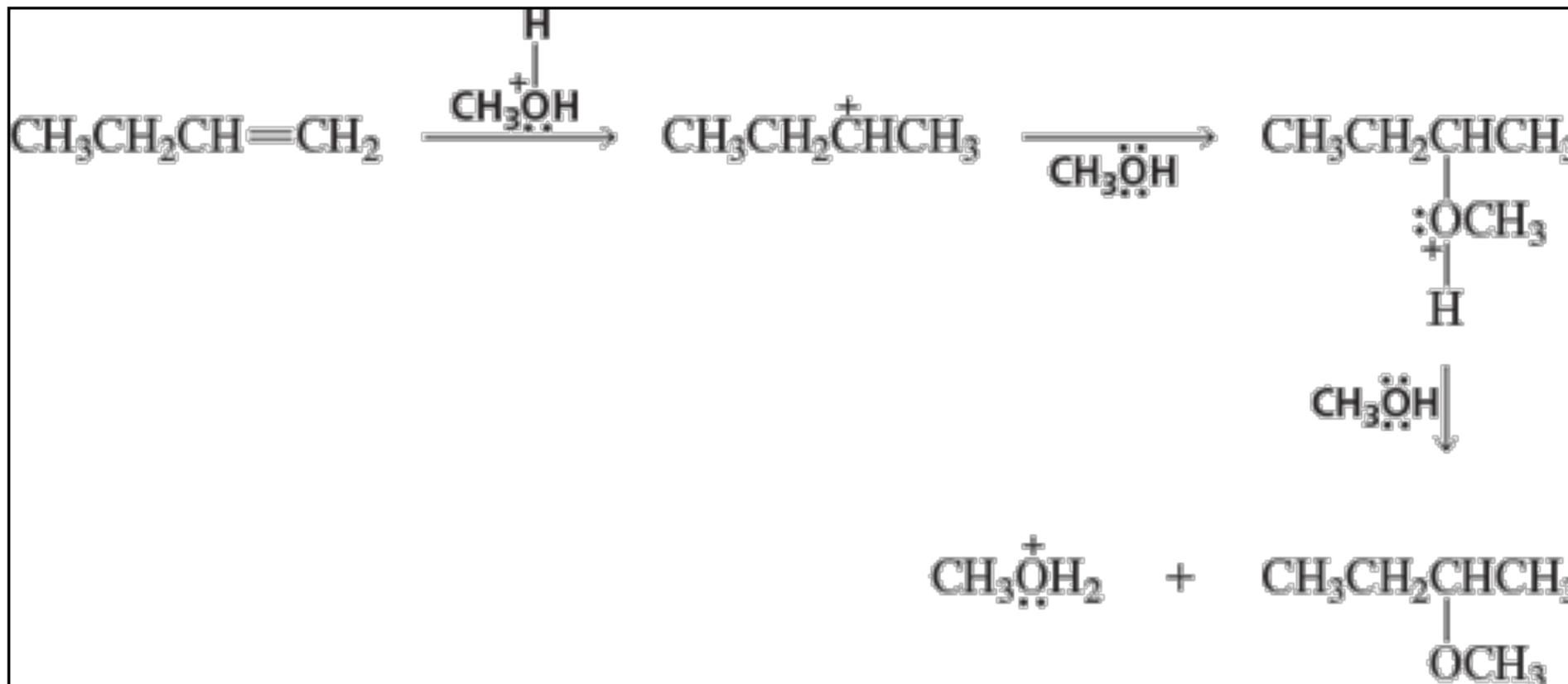
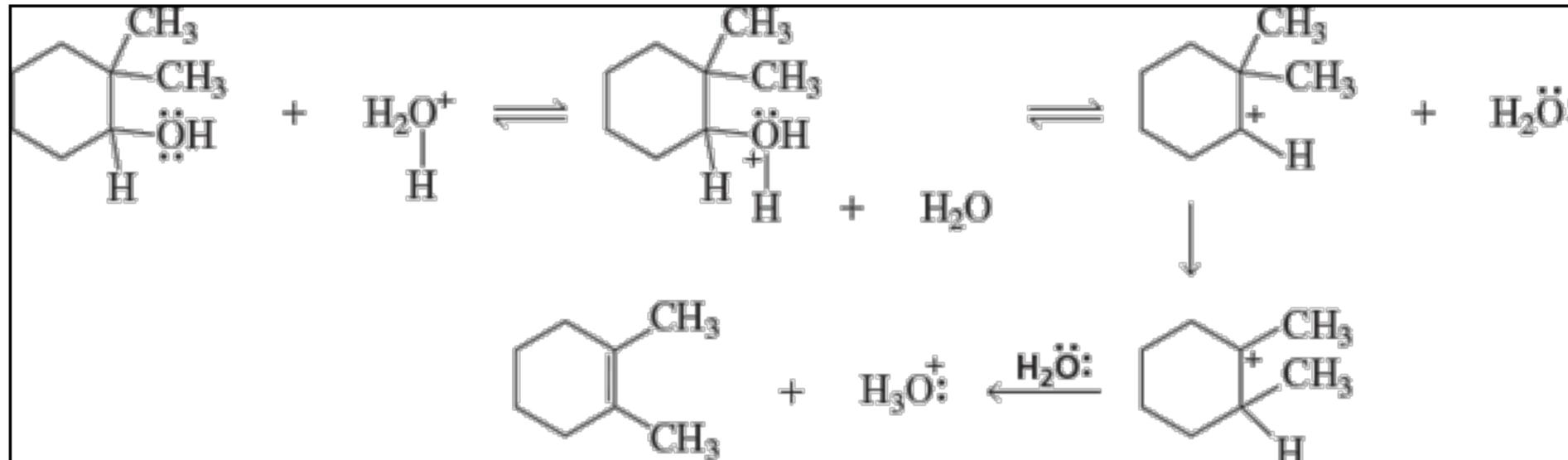
4. La freccia curva parte da una sorgente di elettroni, non da un atomo. Nell'esempio che segue, la freccia parte dal legame  $\pi$  ricco di elettroni, non da un atomo di carbonio:



Mostra, attraverso l'uso delle frecce curve, il movimento degli elettroni per ciascuno stadio delle seguenti reazioni.

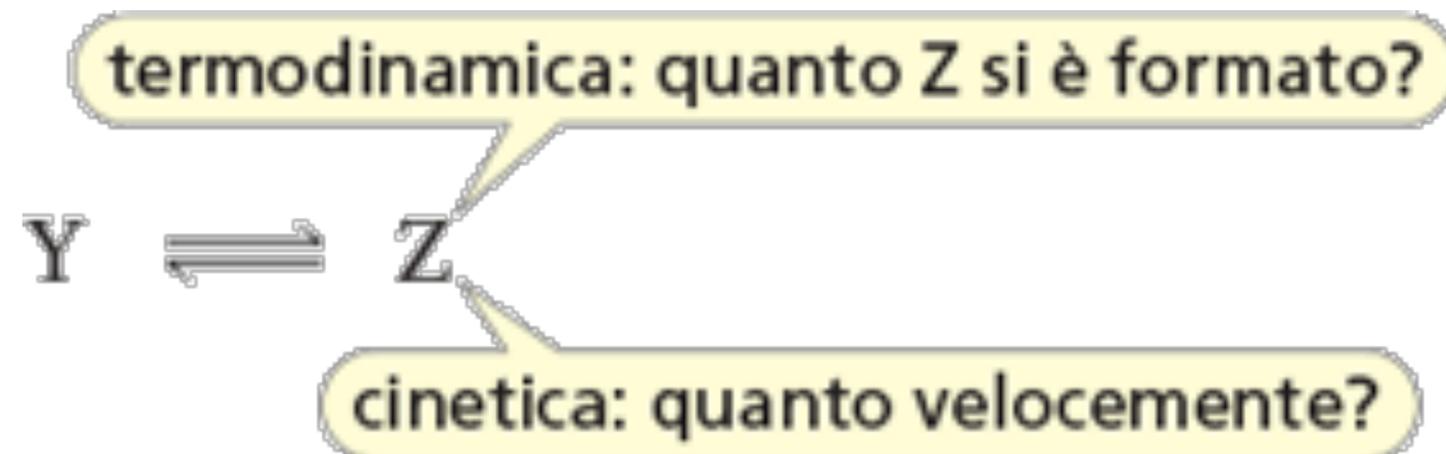


Mostra, attraverso l'uso delle frecce curve, il movimento degli elettroni per ciascuno stadio delle seguenti reazioni.





## TERMODINAMICA: QUANTO PRODOTTO SI FORMA?



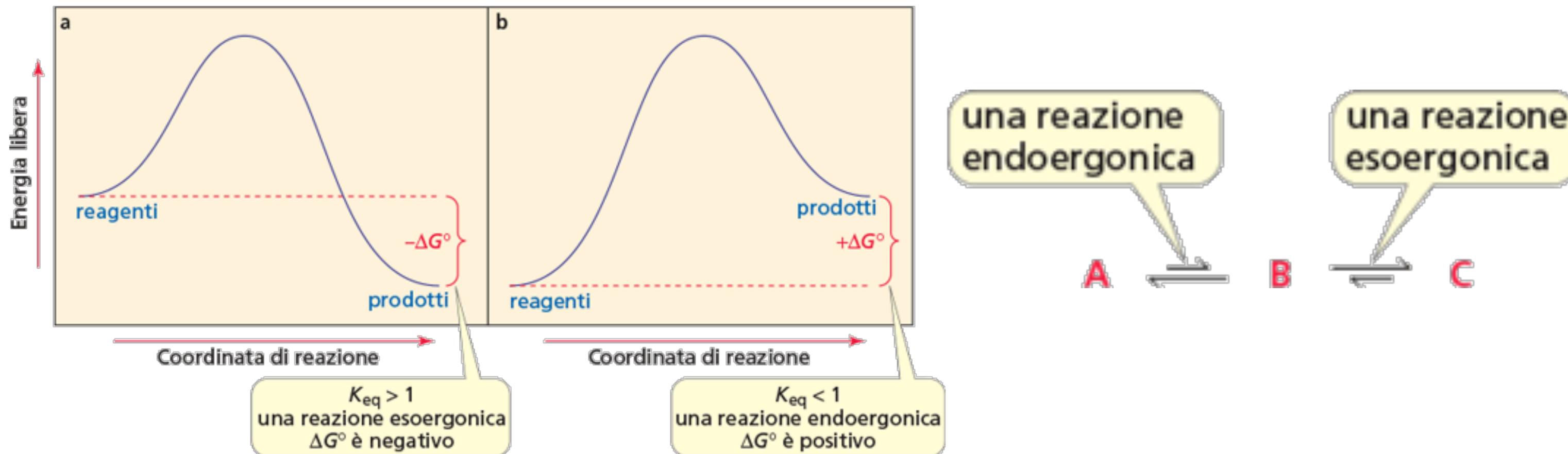
La termodinamica è quella branca della chimica che descrive le proprietà di un sistema all'equilibrio. Le concentrazioni relative dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio possono essere espresse numericamente attraverso una costante di equilibrio,  $K_{eq}$ .



Le concentrazioni relative dei prodotti e dei reagenti all'equilibrio dipendono dalle loro stabilità relative: più stabile è un composto, maggiore è la sua concentrazione all'equilibrio.

## Variazione di energia libera di Gibbs

La differenza tra l'energia libera dei prodotti e quella dei reagenti in condizioni standard viene chiamata variazione di energia libera di Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ).



$$\Delta G^\circ = \text{energia libera dei prodotti} - \text{energia libera dei reagenti} = \Delta G^\circ_p - \Delta G^\circ_R$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

# CALCOLARE I VALORI DI $\Delta H^\circ$

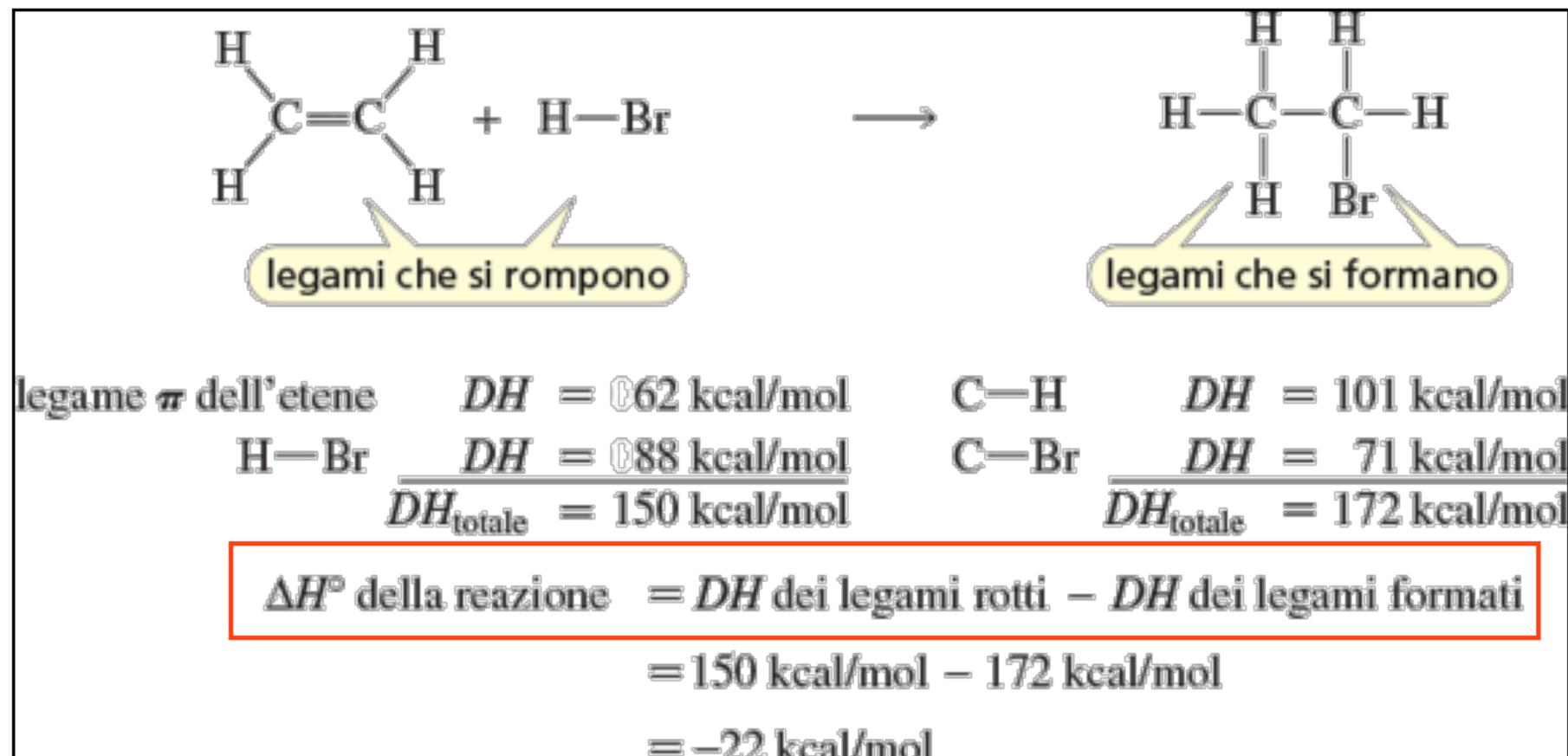


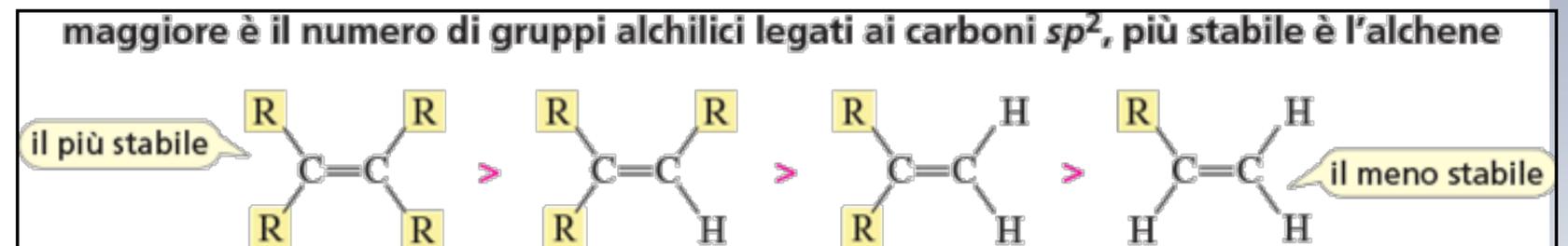
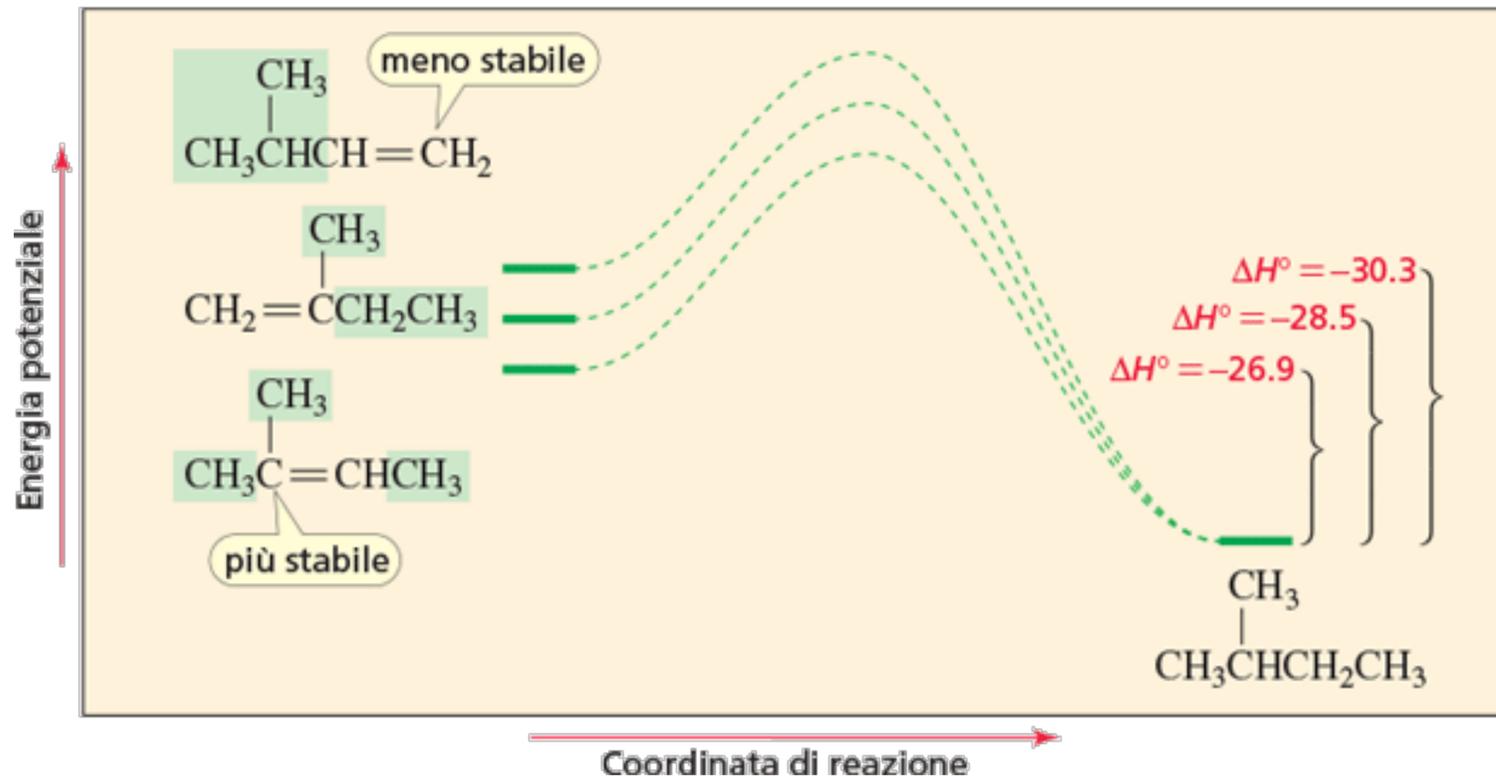
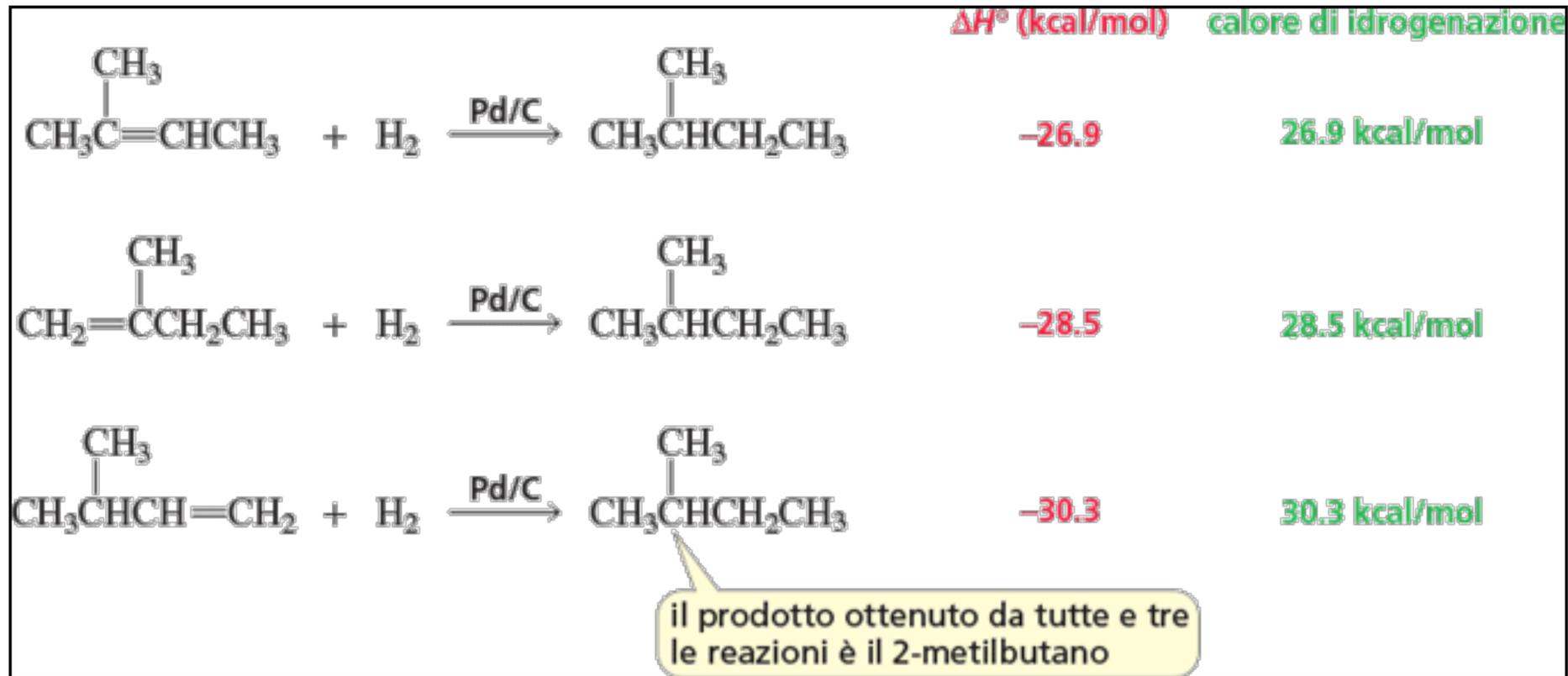
Tabella 5.1 Entalpie sperimentali di dissociazione di legame per  $Y-Z \rightarrow Y + Z$

Legame	$DH$ (kcal/mol)	Legame	$DH$ (kcal/mol)
CH <sub>3</sub> —H	105.0	H—H	104.2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —H	101.1	F—F	37.7
		Cl—Cl	58.0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—H	98.6	Br—Br	53.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	96.5	I—I	51.0
		H—F	136.3
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	90.2	H—Cl	103.2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	89.1	H—Br	87.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>3</sub>	88.6	H—I	71.3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	87.5		
		CH <sub>3</sub> —F	114.8
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	174.5	CH <sub>3</sub> —Cl	83.6
HC≡CH	230.4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —Cl	84.7
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—Br	70.7
H <sub>2</sub> C=CH—H	110.7	CH <sub>3</sub> —I	57.1
HC≡C—H	133.3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —I	56.3
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—Cl	85.1
HO—H	118.8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—Cl	84.8
CH <sub>3</sub> O—H	104.2	CH <sub>3</sub> —Br	70.3
CH <sub>3</sub> —OH	92.1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —Br	70.5
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—Br	72.0

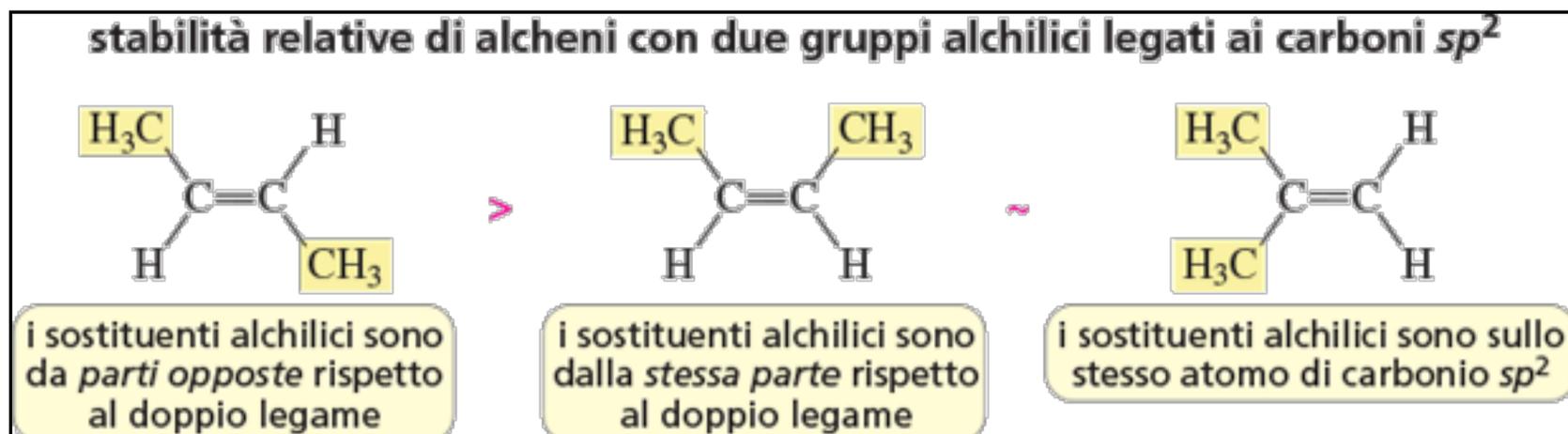
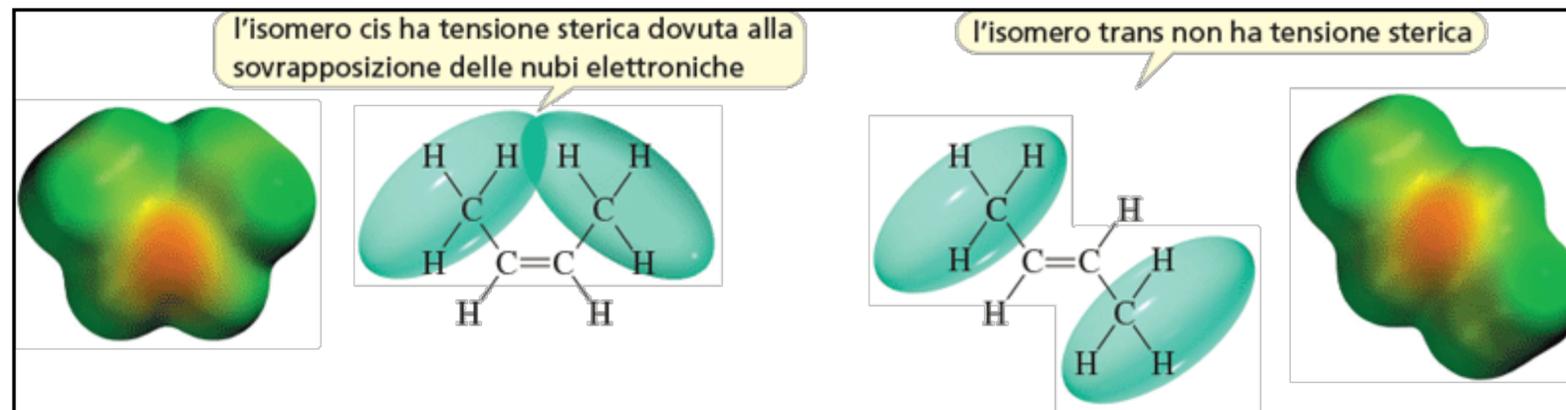
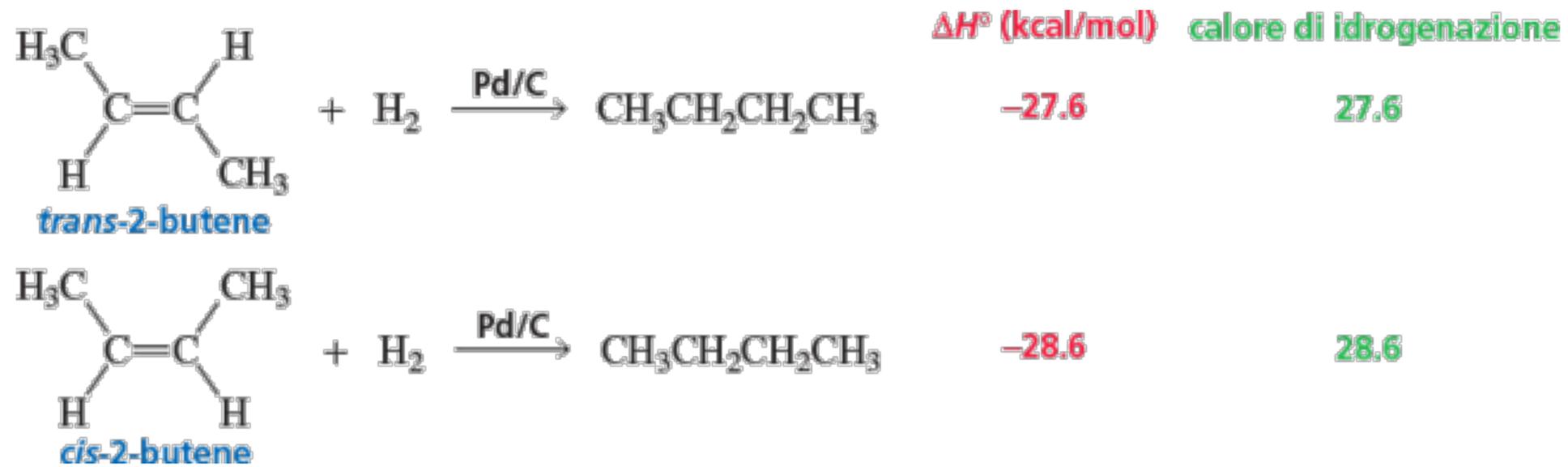
S.J. Blanksby e G.B. Ellison, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 255.



# Stabilità relative degli alcheni



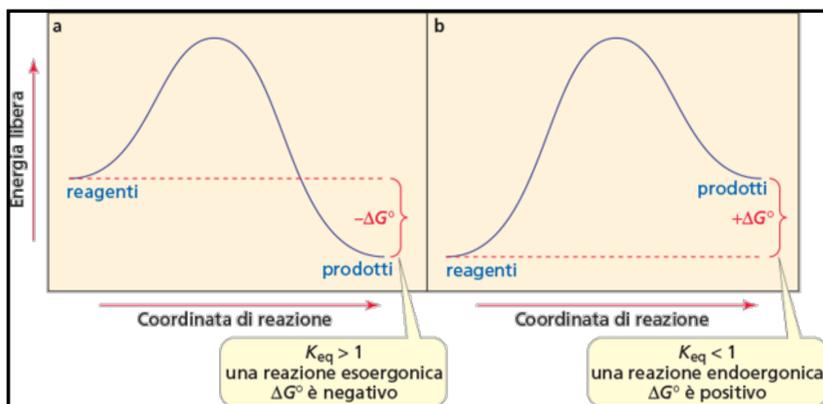
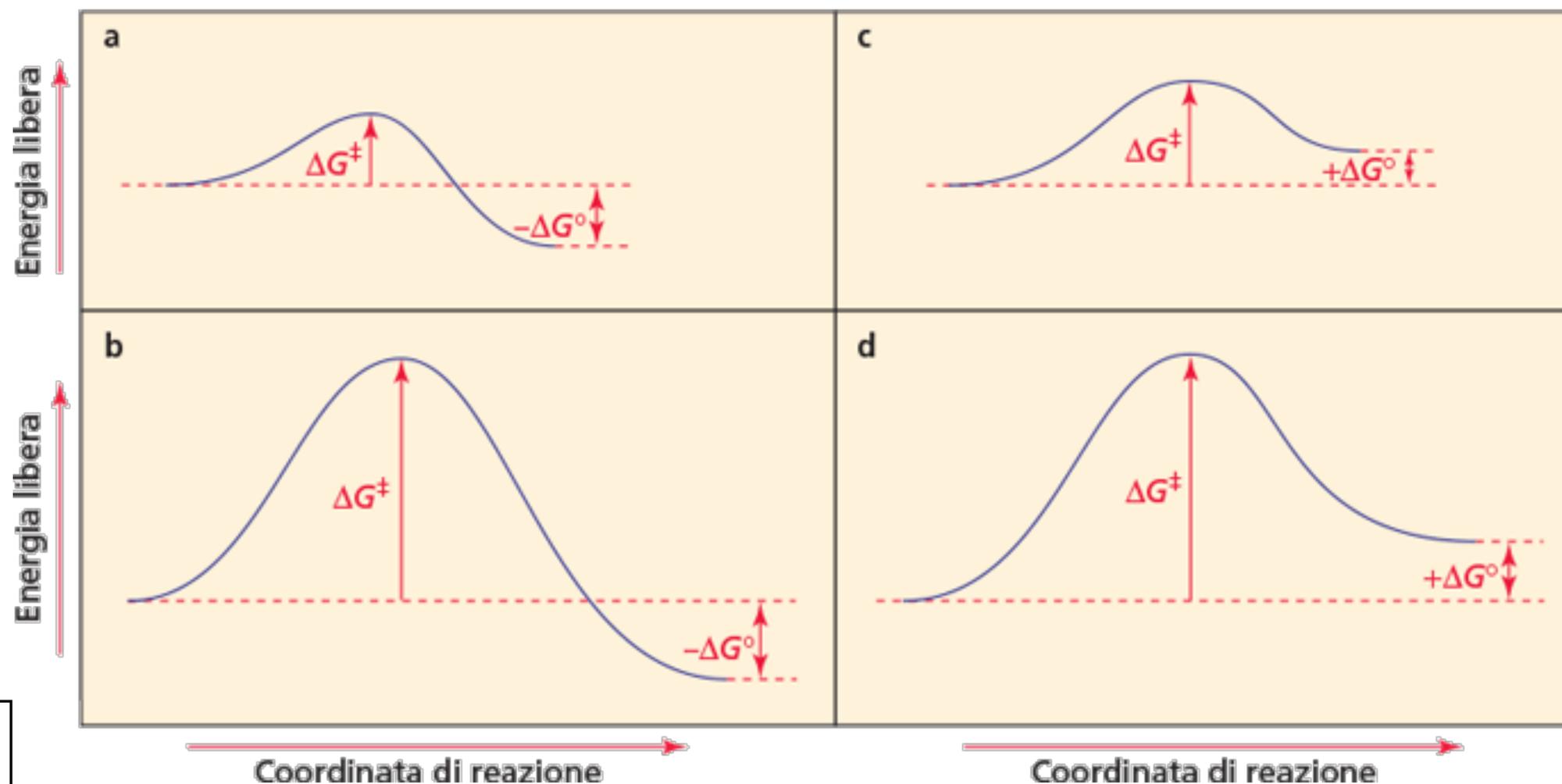
# Stabilità relative degli alcheni



## CINETICA: QUANTO VELOCEMENTE SI FORMANO I PRODOTTI?

$\Delta G^\ddagger$ , è chiamata energia libera di attivazione. Essa rappresenta la differenza tra l'energia libera dello stato di transizione e l'energia libera dei reagenti:

$\Delta G^\ddagger = \text{energia libera dello stato di transizione} - \text{energia libera dei reagenti}$



Diagrammi di energia libera/coordinata di reazione per:

(a) una reazione esoergonica veloce. (c) una reazione endoergonica veloce.  
(b) una reazione esoergonica lenta. (d) una reazione endoergonica lenta.

**La stabilità termodinamica è indicata dal  $\Delta G^\circ$ .**

**Se il  $\Delta G^\circ$  è negativo, il prodotto è termodinamicamente stabile rispetto al reagente, mentre se  $\Delta G^\circ$  è positivo, il prodotto è termodinamicamente instabile rispetto al reagente.**

**La stabilità cinetica è indicata dal valore di  $\Delta G^\ddagger$ .**

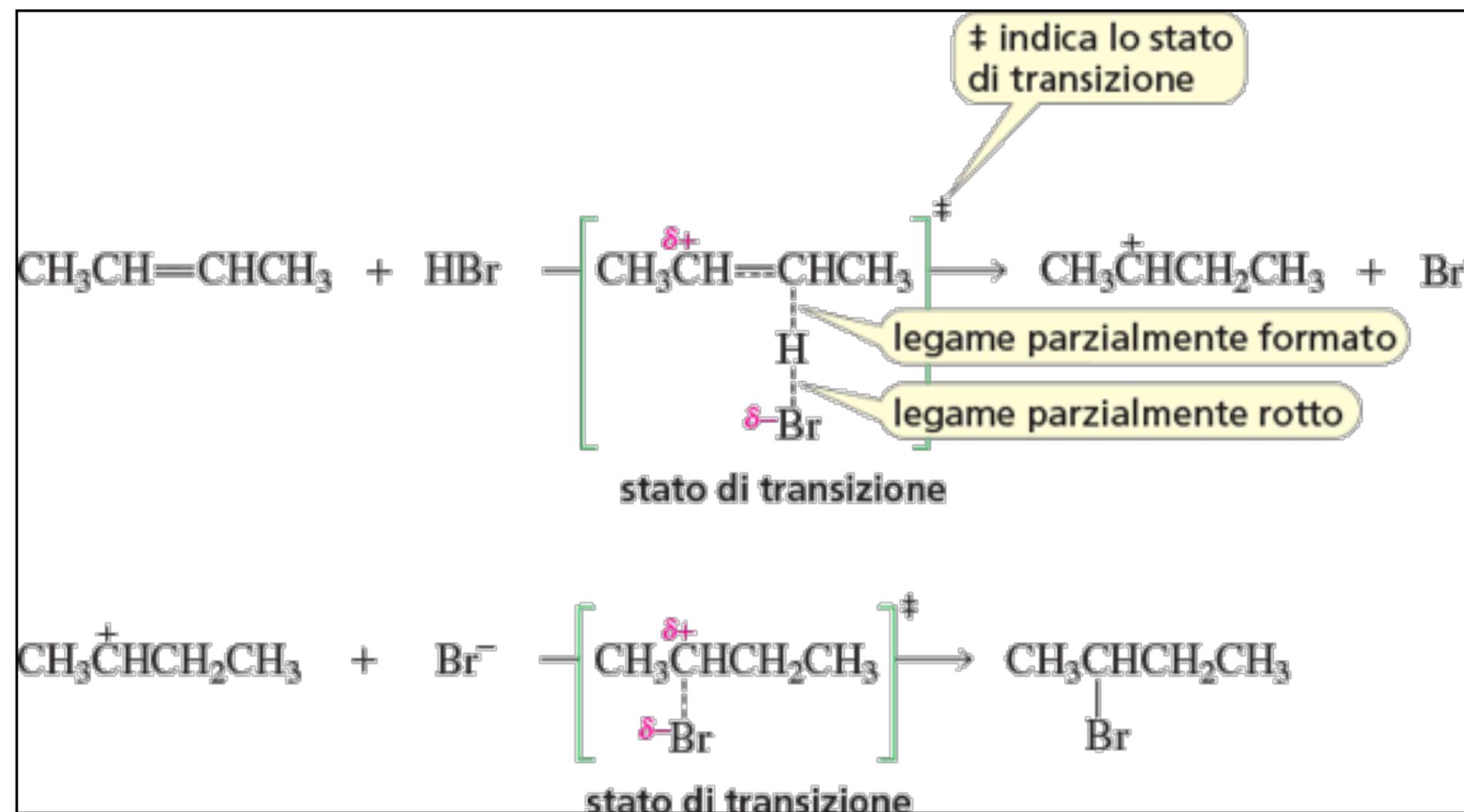
**Se tale valore è grande, il reagente è cineticamente stabile nel senso che reagisce lentamente.**

**Se  $\Delta G^\ddagger$  è piccolo il reagente è cineticamente instabile, cioè reagisce velocemente.**

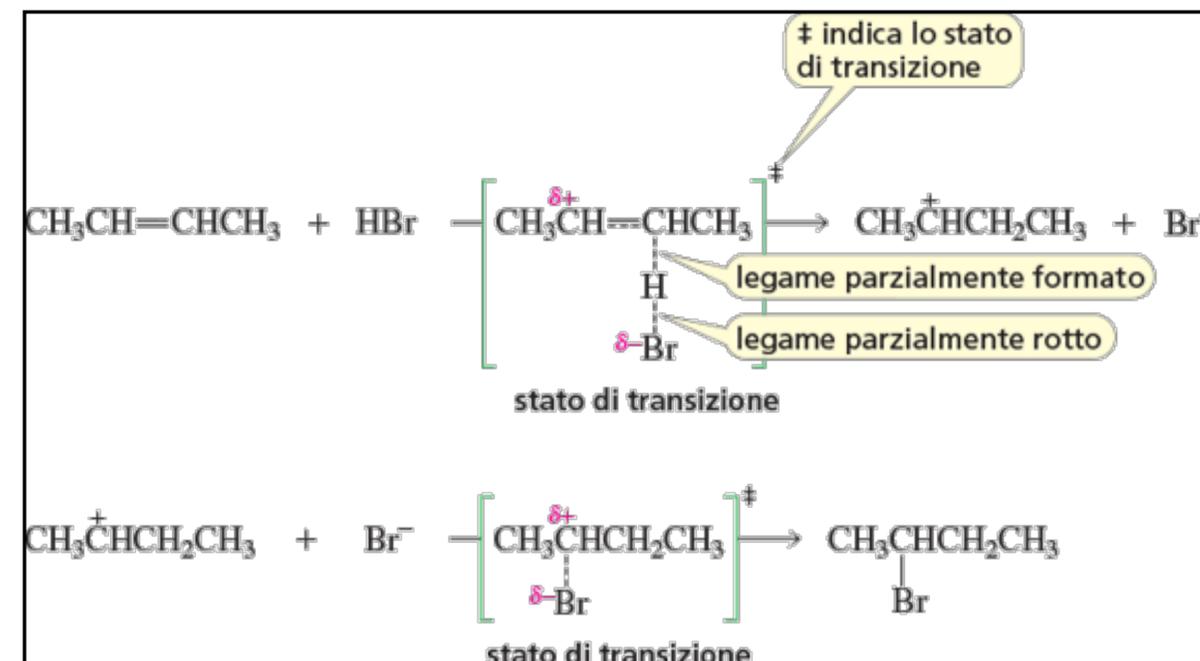
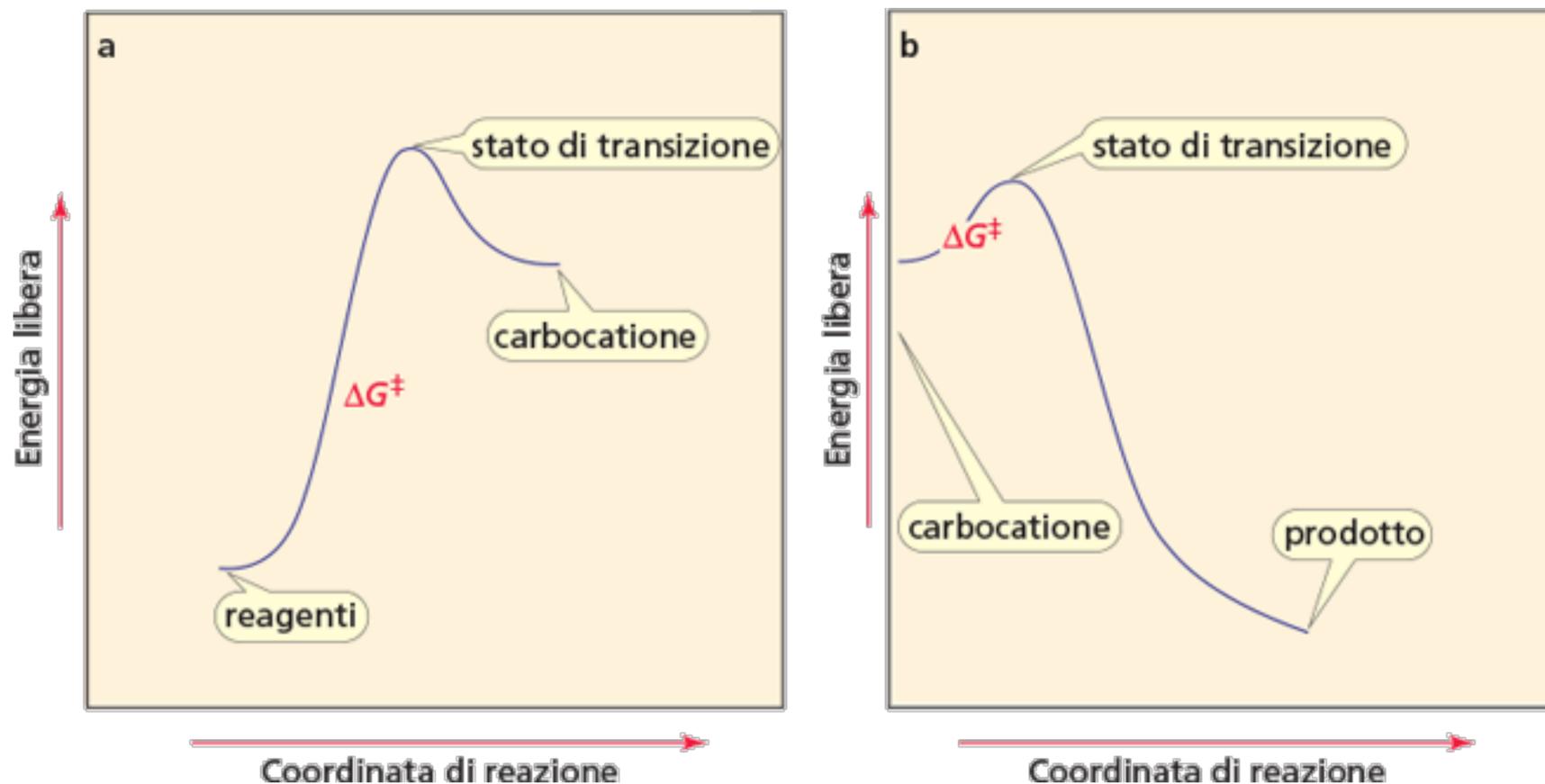
**In modo simile, se il  $\Delta G^\ddagger$  per la reazione inversa è grande, allora il prodotto è cineticamente stabile, mentre se è piccolo il prodotto sarà cineticamente instabile.**

**In generale quando i chimici usano il termine “stabilità” si riferiscono alla stabilità termodinamica.**

## DIAGRAMMA DELL'ENERGIA LIBERA IN FUNZIONE DELLA COORDINATA DI REAZIONE



## Diagramma di energia libera/coordinata di reazione



## Stati di transizione e intermedi

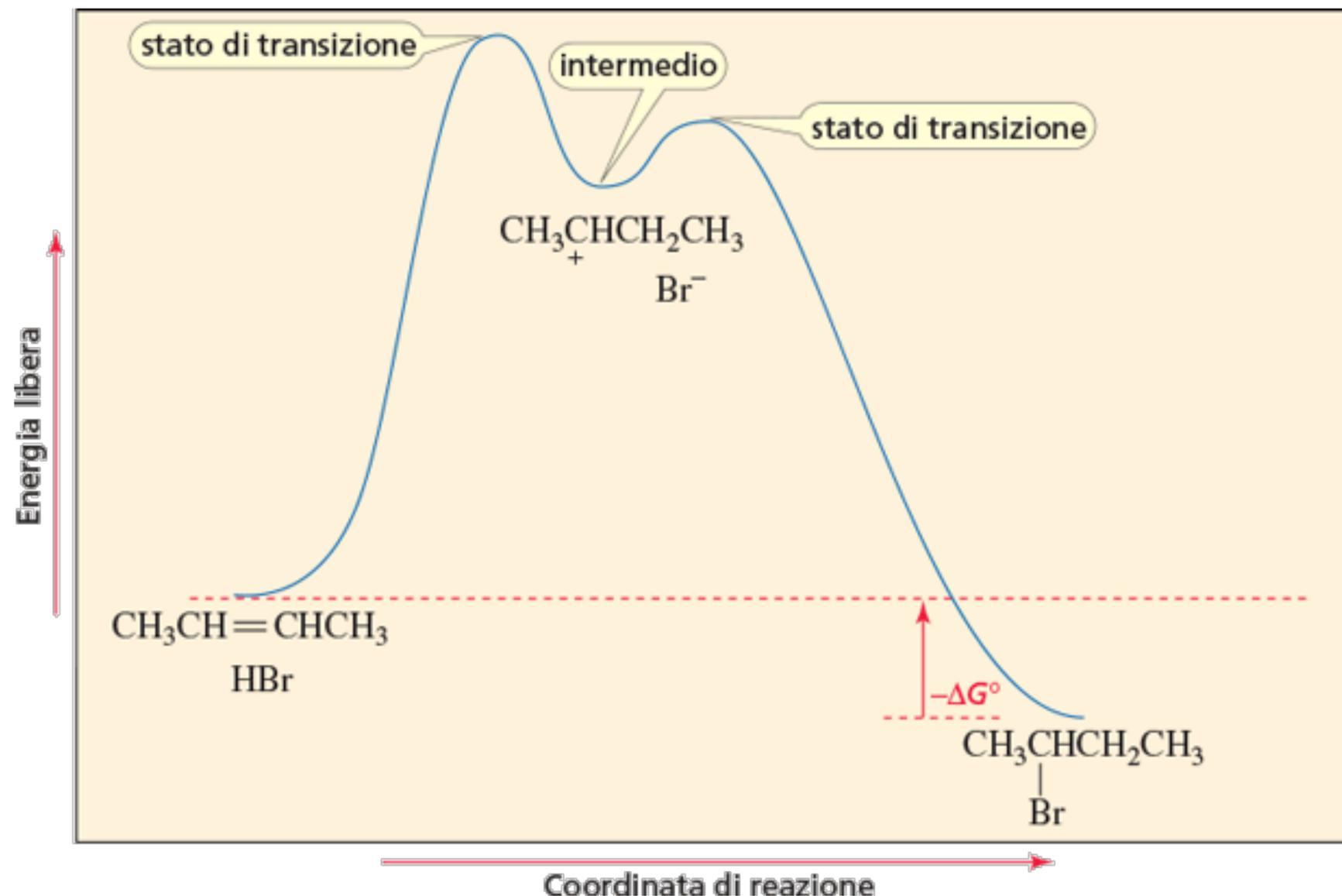


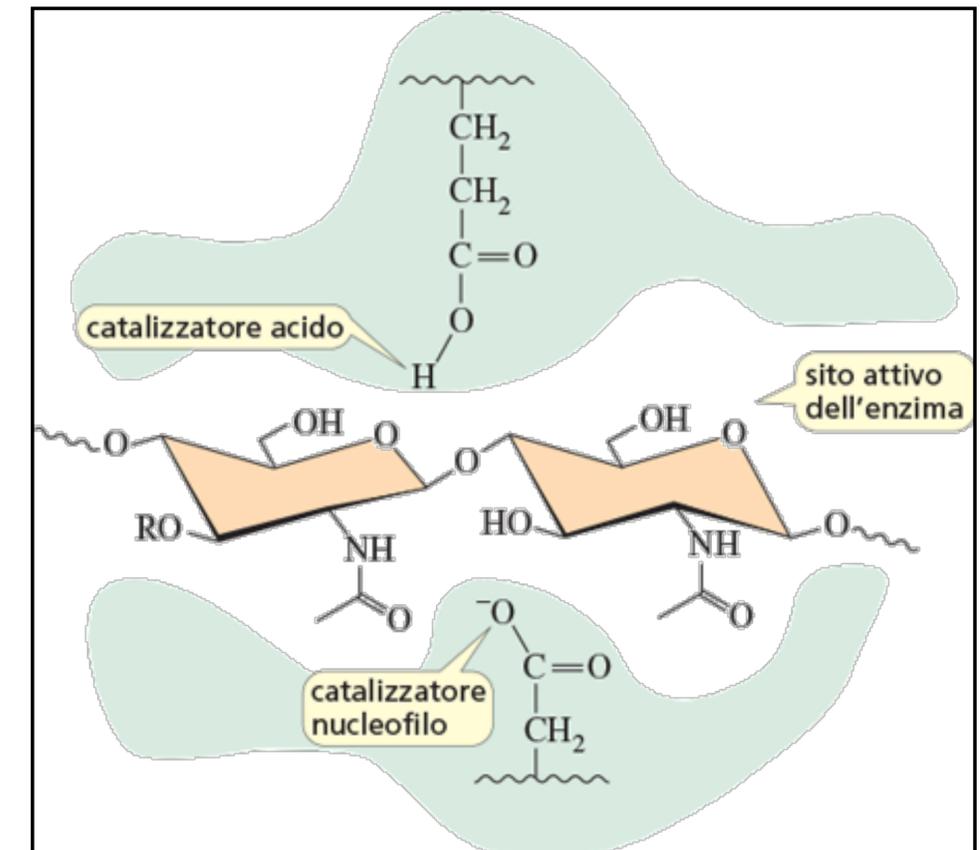
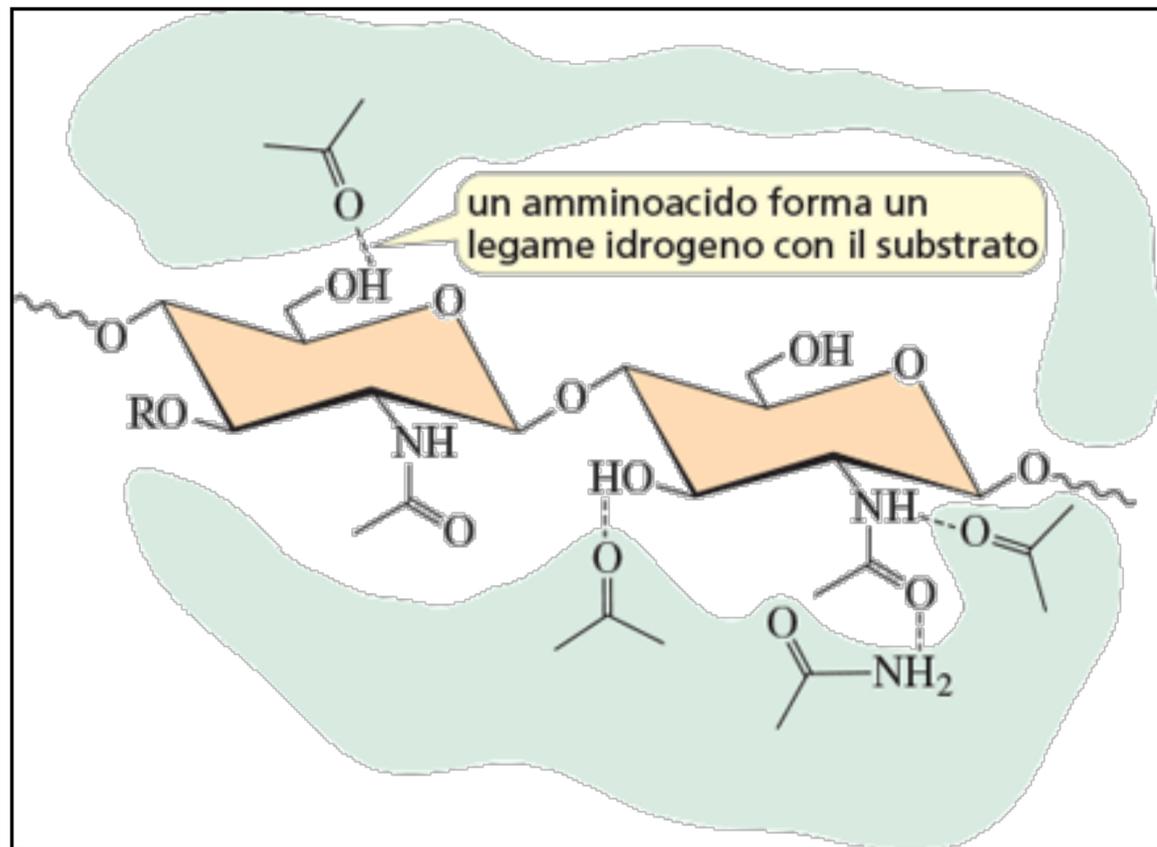
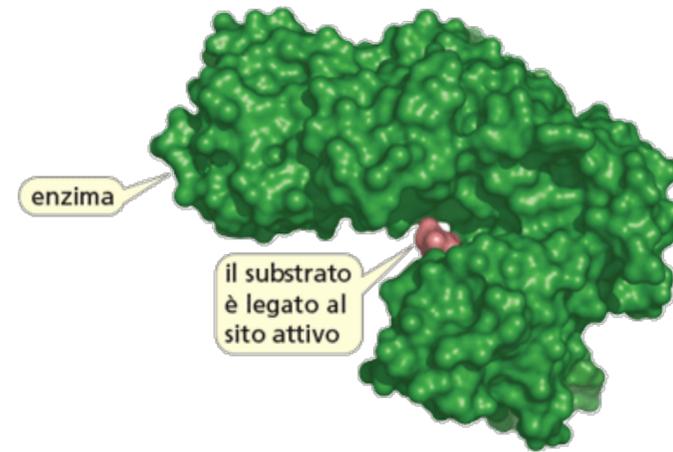
Diagramma di energia libera/coordinata di reazione per la addizione di HBr al 2-butene.

- A) Gli stati di transizione hanno legami parzialmente formati
- B) Gli intermedi hanno legami completamente formati.

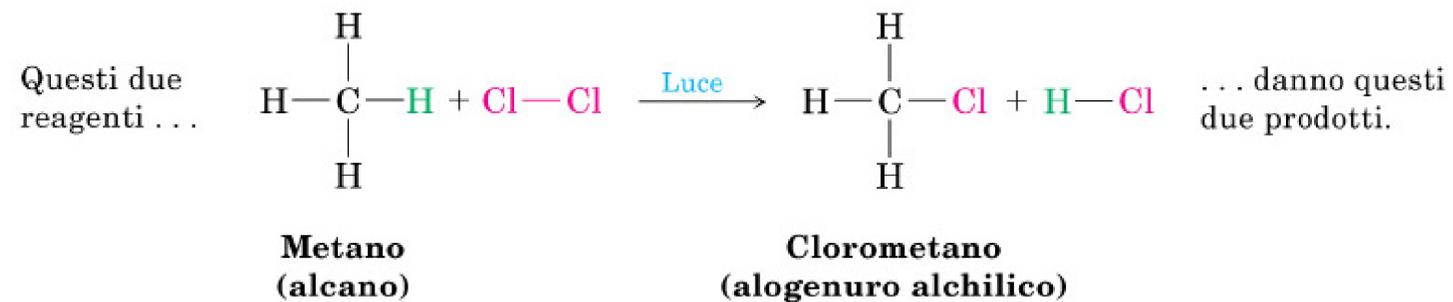
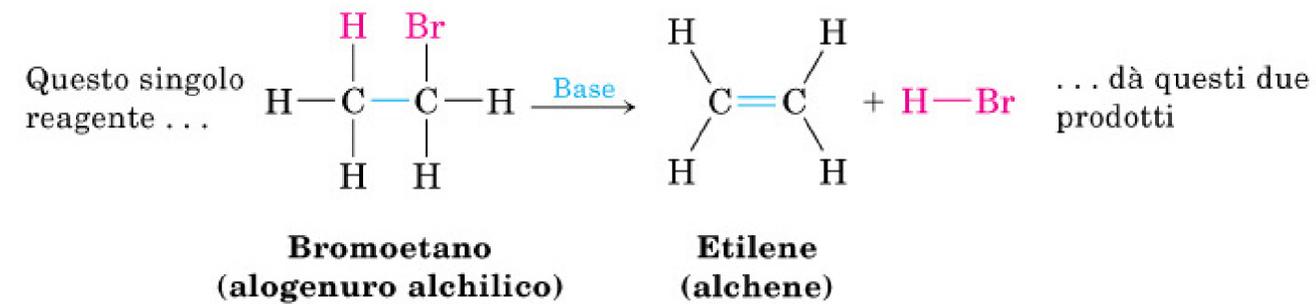
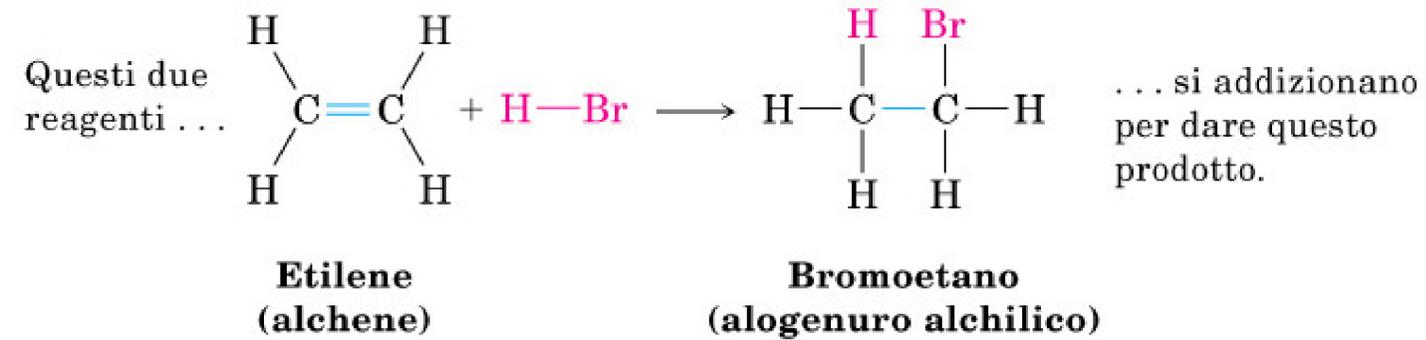
Se una reazione è caratterizzata da due o più stadi, lo stadio che presenta il suo stato di transizione al punto massimo del diagramma è chiamato stadio cineticamente determinante oppure stadio limitante la velocità.

Lo stadio cineticamente determinante controlla la velocità complessiva della reazione poiché la velocità complessiva non può mai superare la velocità dello stadio cineticamente determinante.

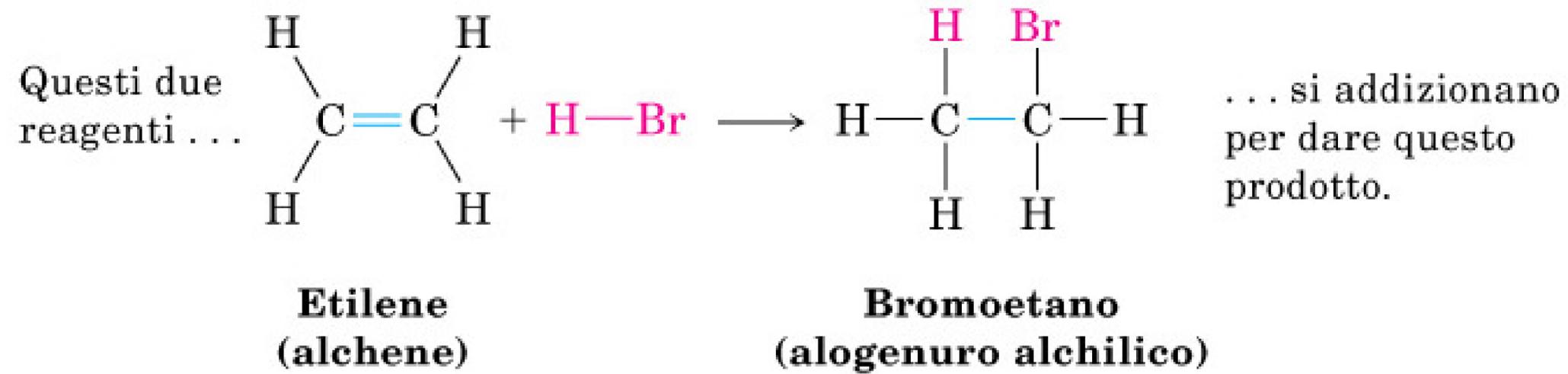
# CATALISI ENZIMATICA



# Tipi di reazioni organiche: Addizione, eliminazione e sostituzione.



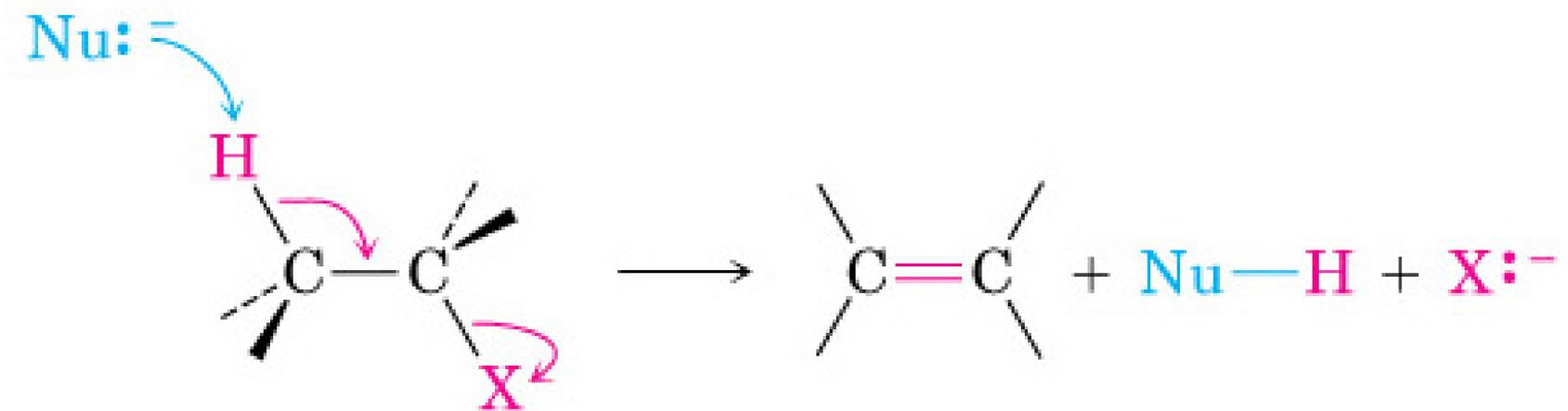
## Tipi di reazioni organiche: Addizione, eliminazione e sostituzione.



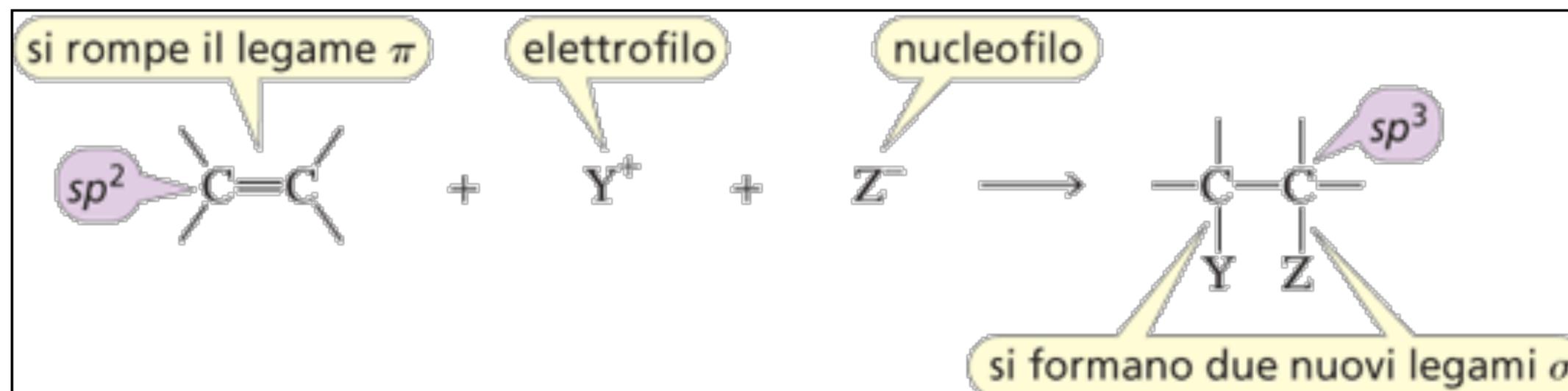
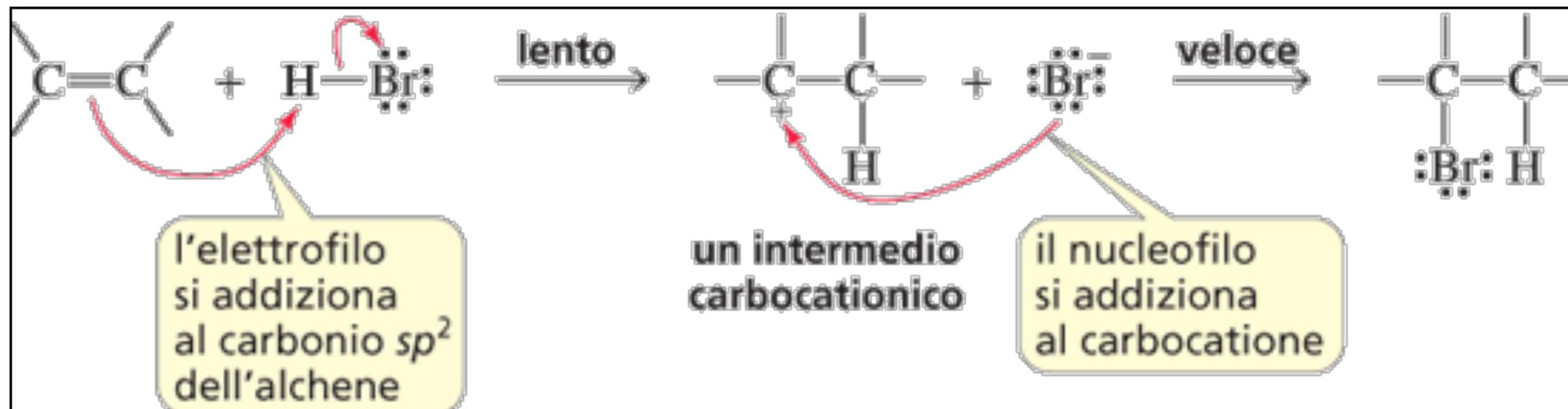
**Sostituzione**



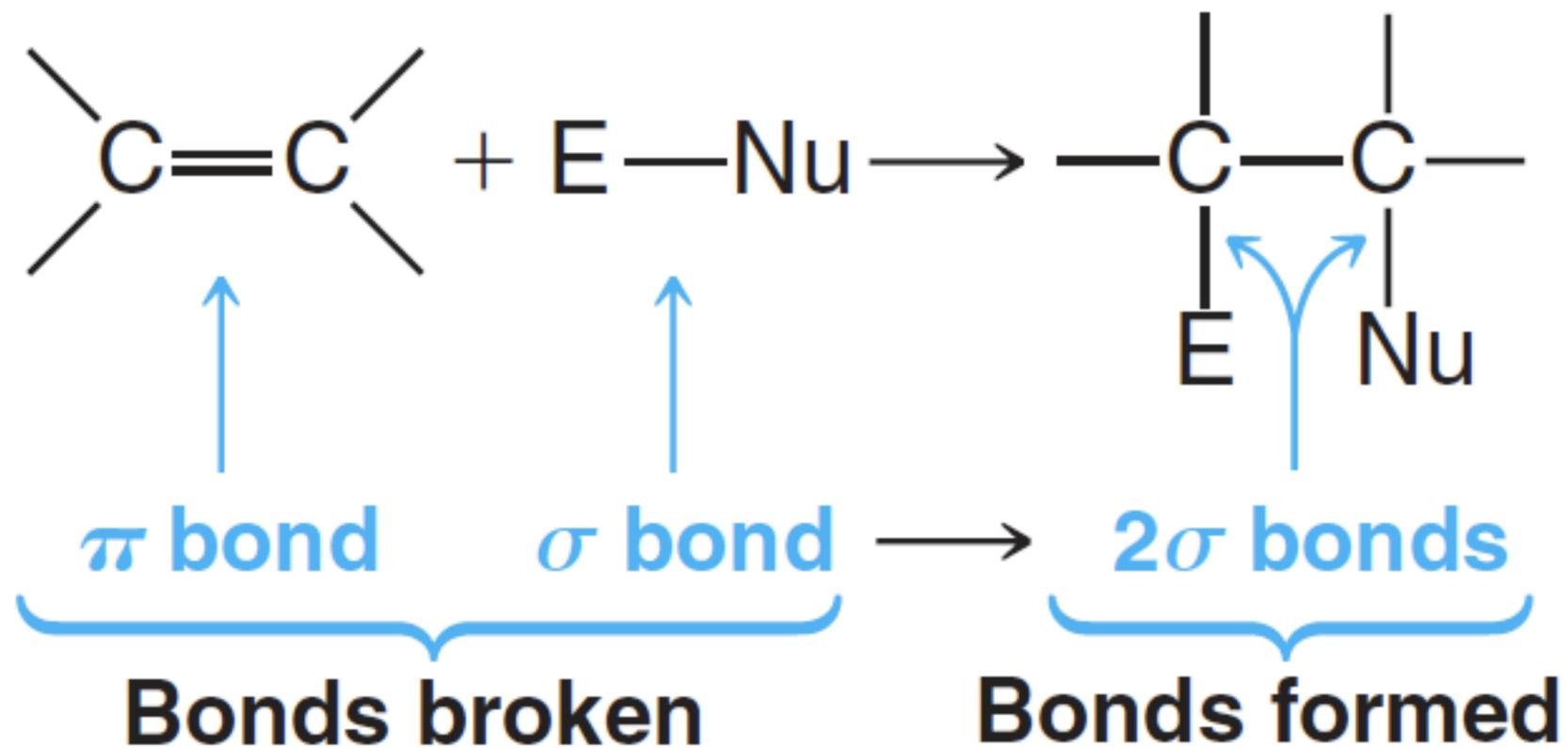
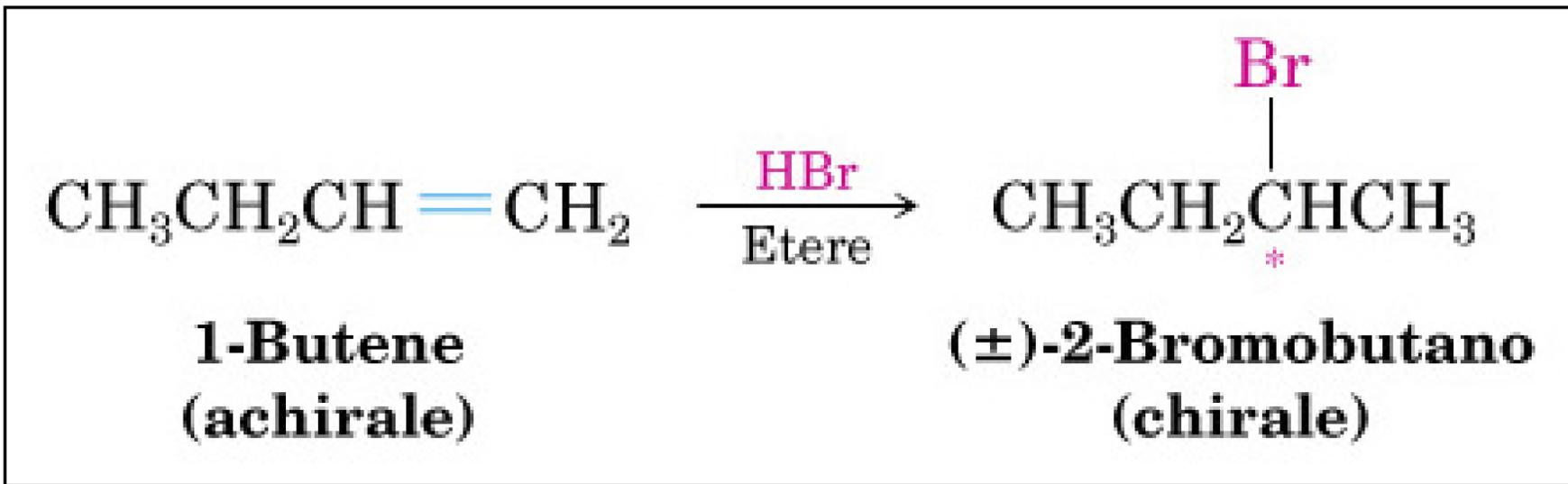
**Eliminazione**



## Le reazioni degli alcheni • La stereochimica delle reazioni di addizione



## I. Reazioni di addizione a un alchene



## 5. Alcheni: struttura, nomenclatura e introduzione alla reattività

- (1) Alcheni: struttura, nomenclatura e introduzione alla reattività
- (2) Reattività degli alcheni e uso delle frecce curve.
- (3) Meccanismo di una reazione tra un nucleofilo e un elettrofilo.
- (4) Termodinamica e cinetica di una reazione.

