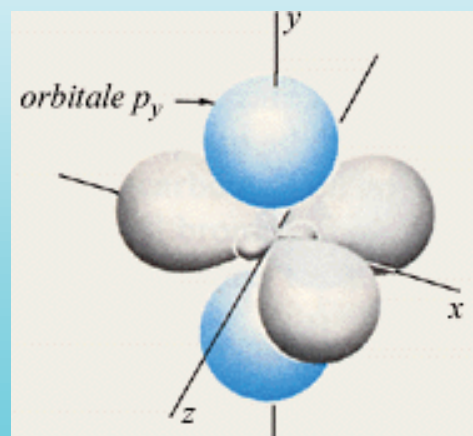


# Gli Alcheni



I tre orbitali ibridi sono disposti su un piano secondo una geometria **trigonale-planare** con angoli di  $120^\circ\text{C}$ .

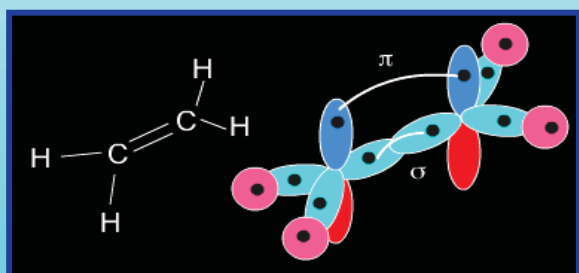
L'orbitale 2p che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi.



## I legami chimici degli alcheni

I tre orbitali ibridi complanari formano tre legami  $\sigma$  (due con gli H e uno con il C), mentre l'orbitale 2p non ibridato forma un legame  $\pi$  con un orbitale 2p di un altro atomo di carbonio ibridato  $sp^2$ .

Il doppio legame è costituito da un forte legame  $\sigma$  tra due orbitali ibridi  $sp^2$ , e da un legame più debole  $\pi$  che si forma dalla sovrapposizione "laterale" di due orbitali non ibridi 2p.



Etene





# Alcheni

Il doppio legame Carbonio-Carbonio costituisce il gruppo funzionale degli Alcheni.

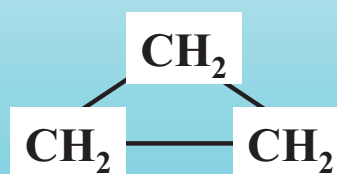
Gli alcheni (olefine) sono idrocarburi insaturi di formula  $C_nH_{2n}$  caratterizzati da Carboni ibridati  $sp^2$ .

La formula generale  $C_nH_{2n}$  degli alcheni è la stessa di quella dei cicloalcani di cui sono isomeri di funzione.

Es.:



**PROPENE**



**CICLOPROPANO**



## Proprietà fisiche degli Alcheni

- Densità inferiori a quella dell'acqua.
- Non solubili in acqua.
- A T ambiente i composti con  $n^\circ$  di carboni  $< 4$  sono **GAS**.
- I composti con  $n^\circ$  di carboni  $\geq 5$  sono **LIQUIDI VOLATILI**.



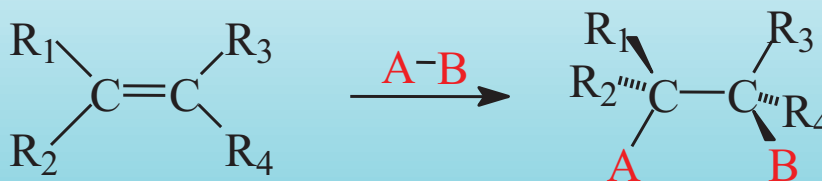
## Reattività degli alcheni

- Gli alcheni danno reazioni di addizione elettrofila:
  - addizione di idrogeno
  - **addizione di alogeni**
  - addizione di acidi
  - **addizione di acqua**



## Reazioni di addizione elettrofila

- La molecola che si addiziona è un elettrofilo (A-B).
- La reazione di addizione prevede la rottura del legame  $\pi$  dell'alchene e di un legame  $\sigma$  dell'elettrofilo per formare due nuovi legami  $\sigma$  con l'elettrofilo, uno con A e uno con B.
- In una reazione di addizione due molecole si combinano per dare una singola molecola di prodotto.



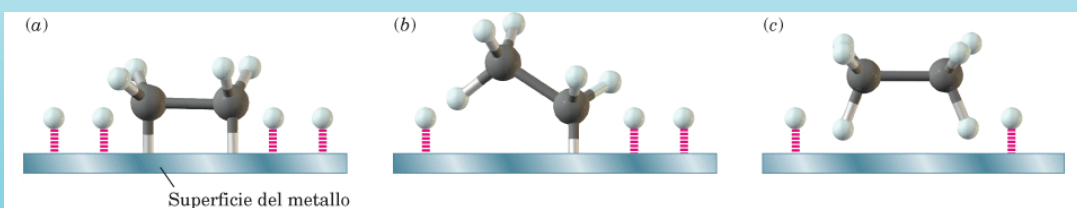
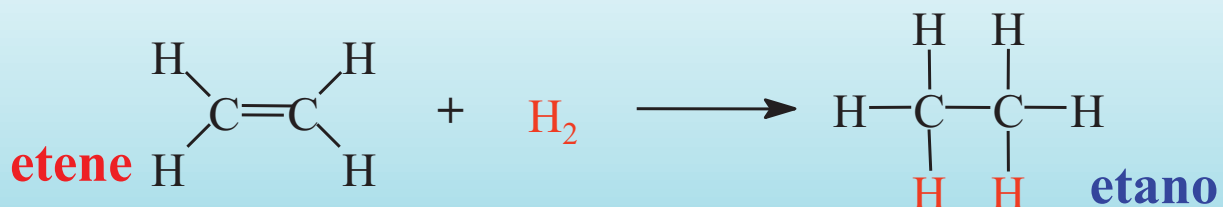
La molecola **A-B** è addizionata al doppio legame.

**TABELLA 13.1** Reazioni di addizione caratteristiche degli alcheni

Reazione	Nome descrittivo
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \end{array}$	Idroclorurazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{cc} \text{H} & \text{OH} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \end{array}$	Idratazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{Br}_2 \longrightarrow \begin{array}{cc} \text{Br} & \text{Br} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \end{array}$	Bromurazione
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2 \longrightarrow \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \end{array}$	Idrogenazione (riduzione)

## Addizione di idrogeno

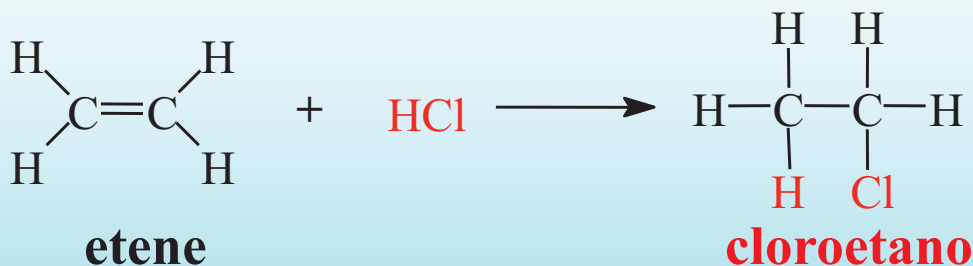
- L'idrogeno si addiziona agli alcheni in presenza di un opportuno catalizzatore.
- Il processo è detto di idrogenazione.
- Il catalizzatore è un metallo finemente suddiviso (Pt, Pd, Ni) che assorbe l' $\text{H}_2$  sulla sua superficie attivando il legame H-H.
- Per idrogenazione degli alcheni si ottengono gli **alcani**.



**FIGURA 13.4** Meccanismo dell'addizione di idrogeno ad un alchene in presenza di un metallo di transizione come catalizzatore. (a) L'idrogeno e l'alchene sono adsorbiti sulla superficie del metallo e (b) un atomo di idrogeno è trasferito all'alchene, formando un nuovo legame C—H. L'altro atomo di carbonio rimane adsorbito sulla superficie del metallo. (c) Si forma un secondo legame C—H e l'alcano viene deadsorbito.

# Addizione di acidi

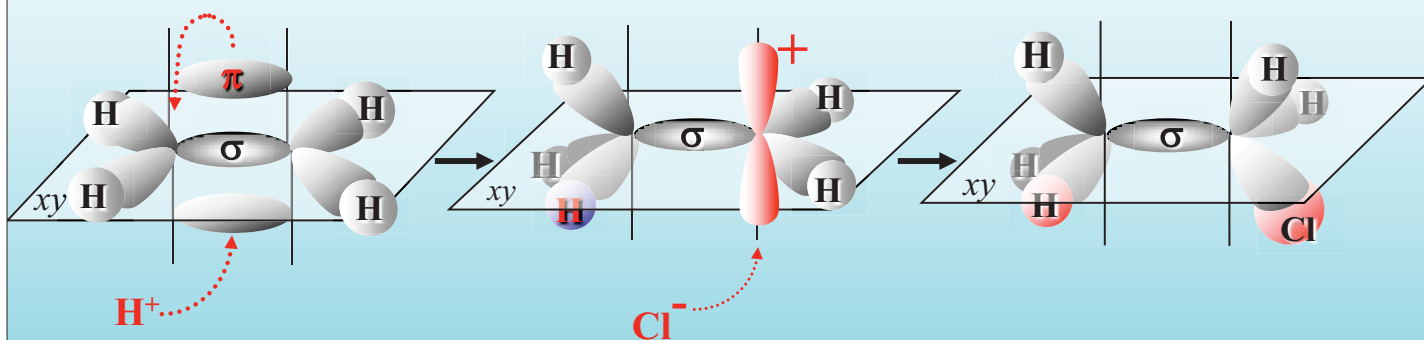
## La reazione fra etene e acido cloridrico ...



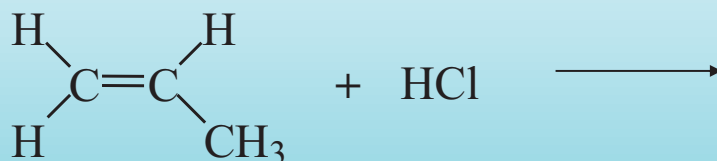
segue un meccanismo di addizione ...

elettrofila

## Addizione elettrofila

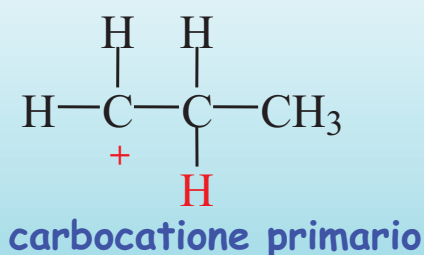
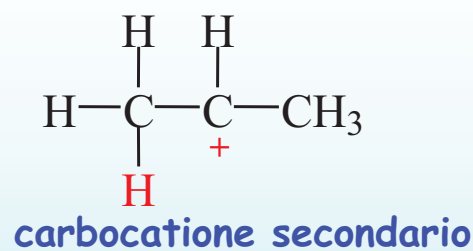
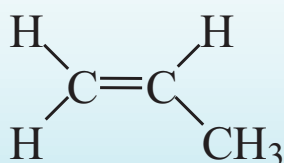


# Dalla reazione fra propene e acido cloridrico si ottiene ...



Nel caso di alcheni non simmetrici si può immaginare la formazione di due prodotti isomerici.

Sperimentalmente, però, si ottiene la formazione di un solo prodotto.



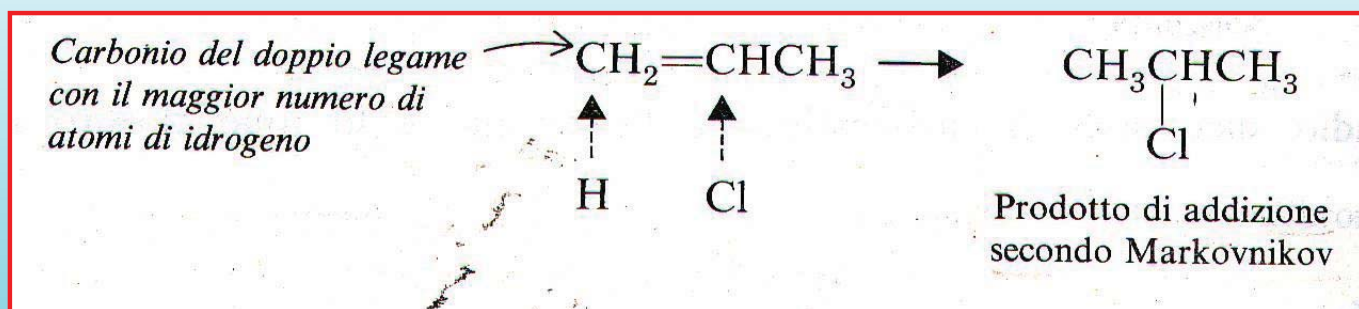
Si ottiene **2-cloropropano** in quanto nel primo stadio di reazione si forma preferenzialmente il carbocatione secondario.





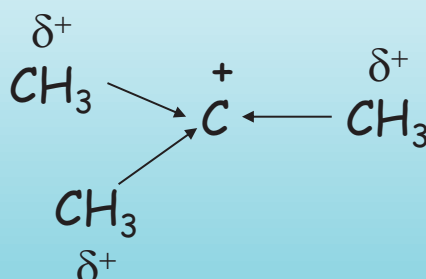
## REGOLA DI MARKOVNIKOFF

Nell'addizione di HX ad un alchene l'idrogeno dell'acido si addiziona al carbonio del doppio legame che lega il maggior numero di atomi di idrogeno. In questo caso si dice che la reazione procede con orientamento secondo Markovnikoff.

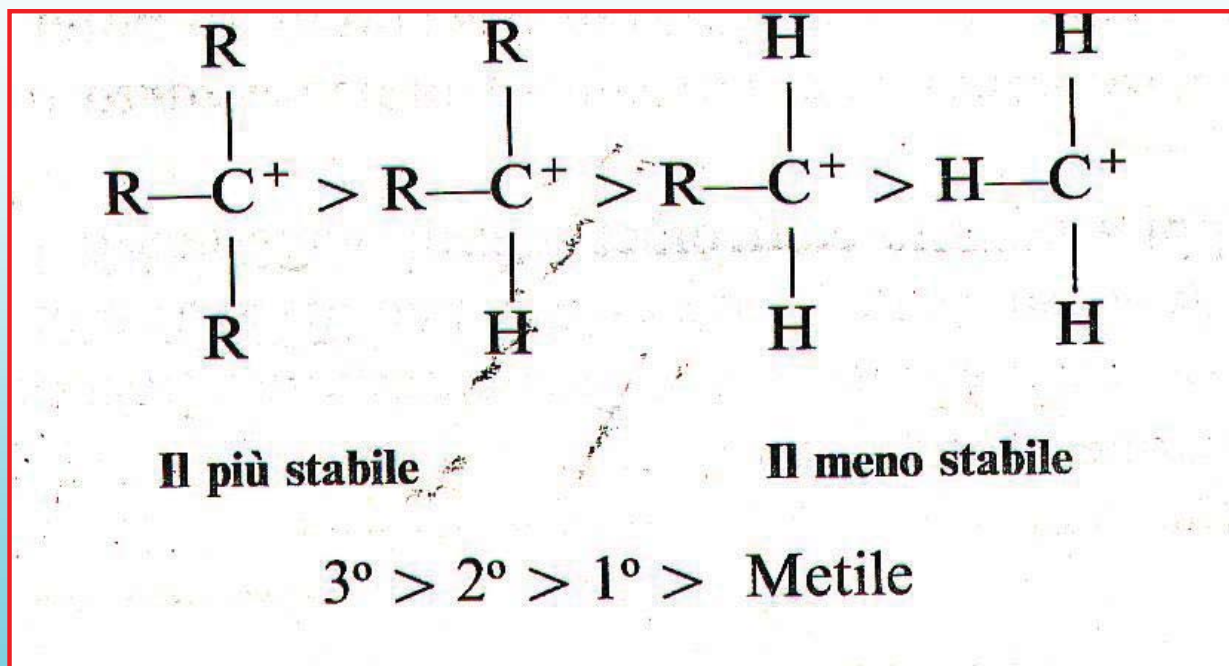


*I gruppi alchilici delocalizzano la carica dell'atomo di C centrale di un carbocatione in misura maggiore di atomi di H.*

*Infatti donano densità elettronica verso l'atomo di C centrale carico positivamente stabilizzando così la sua carica positiva.*



# STABILITA' DEI CARBOCATIONI

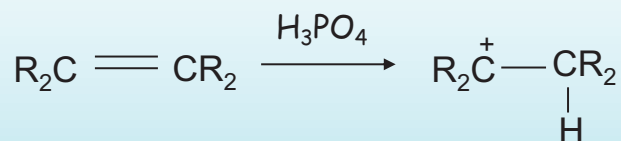


## Addizione elettrofila di acqua.

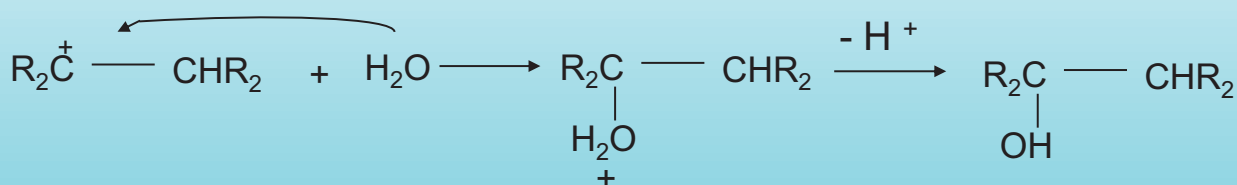
L'acqua reagisce con gli alcheni in presenza di acidi forti.

La reazione inizia con la protonazione dell'alchene e formazione del carbocatione.

### Stadio 1: Formazione del carbocatione.



### Stadio 2: Formazione dell'alcool.



Nel caso di alcheni non simmetrici la reazione procede con orientamento secondo Markovnikoff.





# Alchini

Il triplo legame Carbonio-Carbonio costituisce il gruppo funzionale degli **Alchini**.

Gli alchini sono idrocarburi **insaturi** di formula  $C_nH_n$  caratterizzati da Carboni ibridati  $sp$ .

## Nomenclatura

Al nome base si sostituisce la desinenza **-ano** degli alcani con **-ino**.

Si considera sempre la catena più lunga contenente il triplo legame.

Talvolta per alchini semplici si usano nomi alternativi che si ottengono considerando le molecole derivati dall'alchino più semplice: l'acetilene.

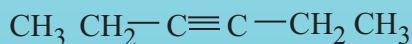


Desinenza: **-ino**



Etino

Nome d'uso  
Acetilene



3-Esino

Dietilacetilene



## Ibridazione $sp$

Nel caso dell' **ibridazione  $sp$**  il mescolamento coinvolge l'orbitale  $2s$  e solo uno dei tre orbitali  $2p$ .

Due orbitali  $2p$  risultano, quindi, non ibridi.

Dall' ibridazione si ottengono **due orbitali equivalenti  $sp$** .



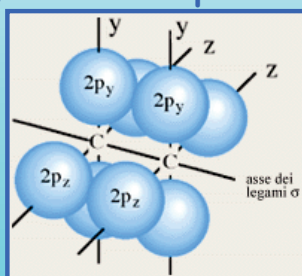


## Gli alchini e la ibridazione *sp*

I due orbitali ibridi puntano in direzioni opposte lungo una linea retta, gli orbitali 2p sono diretti ortogonalmente a quelli ibridi.

I due orbitali ibridi *sp* formano due legami  $\sigma$ , gli orbitali 2p non ibridi due legami  $\pi$ .

Negli alchini l'angolo di legame è di  $180^\circ$ ; la lunghezza del triplo legame è di circa  $1,21 \text{ \AA}$  sensibilmente inferiore a quella del legame doppio ( $1,34 \text{ \AA}$ ) e a quella del legame semplice ( $1,54 \text{ \AA}$ ).



## Reattività degli alchini

Anche gli alchini subiscono reazioni di addizione elettrofila

Addizione di alogeni:

