

Idrocarburi insaturi: Dieni

Contenuto

1. Generalità
2. Proprietà chimiche
3. Tautomeria cheto-enolica
4. Dieni coniugati : stabilità, risonanza e reattività
5. Dieni coniugati importanti

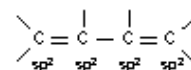
1 Generalità

I dieni sono semplicemente alcheni che contengono **due doppi legami**.

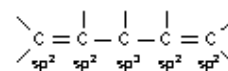
In quanto composti insaturi, sono molto simili agli alcheni ma talvolta le loro proprietà sono modificate in modo caratteristico. La nomenclatura è la stessa degli alcheni, salvo per il suffisso, che da -ene diventa *-diene*, e per i *due* numeri che indicano la posizione dei due doppi legami.

Possono essere classificati in:

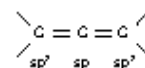
Dieni **coniugati**: i doppi legami sono separati da **un solo** legame semplice.



Dieni **isolati**: i doppi legami sono separati da **più di un** legame semplice



Dieni **cumulati** (o *alleni*): i doppi legami **non sono separati** l'uno dall'altro (sono i meno importanti).



2 Proprietà chimiche

Le proprietà chimiche di un diene dipendono dalla posizione dei suoi doppi legami:

- 1) I dieni *coniugati* sono la classe più importante. Hanno caratteristiche chimico-fisiche che li differenziano nettamente dagli altri dieni e dagli alcheni semplici, in quanto sono più stabili, danno l'addizione 1-4, e sono più reattivi
- 2) I dieni *isolati* si comportano essenzialmente come se avessero un solo doppio legame; i doppi legami isolati non si influenzano fra loro.
- 3) Nei dieni *cumulati* la molecola è fortemente rigida intorno ai doppi legami e giace su due piani perpendicolari fra loro (figura 4.1).

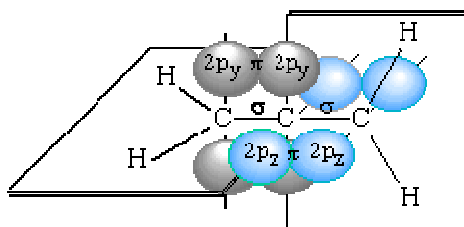
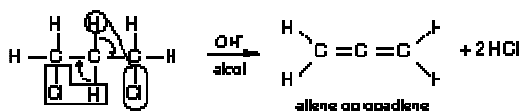
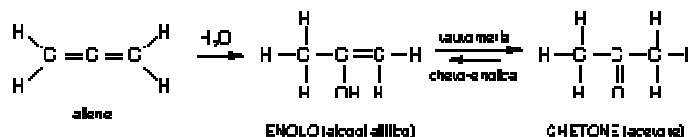


Fig. 4.1: Rappresentazione della struttura dell'allene
Si noti che il carbonio centrale ha ibridazione sp

Questi dieni, peraltro non molto importanti, possono essere preparati per eliminazione di due molecole di acido alogenidrico da un dicloroalcano, in ambiente debolmente basico, con un meccanismo identico a quanto visto nella deidroalogenazione degli alcani:



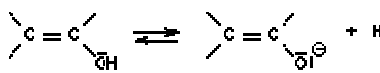
Una caratteristica dei dieni cumulati è quella di presentare il fenomeno della *tautomeria cheto-enolica* per addizione di acqua ad uno dei doppi legami:



3 Tautomeria cheto-enolica

Oltre che dall'idrolisi di un allene, si può ottenere un enolo dall'idrolisi di un alchino. L'enolo è una forma assai *instabile* e tende a trasformarsi spontaneamente in aldeide o chetone. Tra le due forme c'è in realtà un equilibrio, generalmente spostato verso la forma chetonica (o aldeidica). La trasposizione cheto-enolica può essere vista come un ulteriore esempio di trasformazione di un acido più forte in uno più debole.

A causa della forte elettronegatività dell'ossigeno, l'idrogenione tende a separarsi da esso con una certa facilità.

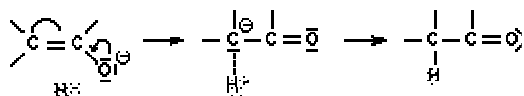


Nella direzione opposta, l'idrogenione (probabilmente uno diverso) può legarsi:

1) all'ossigeno (da cui potrà staccarsi di nuovo facilmente);

2) al carbonio (e tenderà in questo caso a fissarsi saldamente poiché l'elettronegatività di carbonio e idrogeno è molto simile e non c'è quindi polarità nel legame C-H).

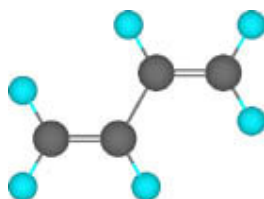
La struttura favorita è dunque quella meno acida (l'H legato al carbonio, anziché all'ossigeno). Il chetone, inoltre, ha una maggior stabilità perché contiene un carbonio ibrido sp^3 , più stabile rispetto ad un carbonio ibrido sp^2 (l'atomo di carbonio tende normalmente a "saturare" i propri legami).



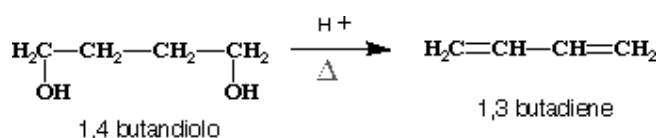
Si chiama *tautomeria* quel "fenomeno" in cui si hanno due strutture *in equilibrio* tra loro, che differiscono nella **disposizione degli atomi**; in genere differiscono per il punto di attacco dell'*idrogeno*. Non bisogna confondere la tautomeria con la *risonanza* (o mesomeria), ove le strutture differiscono per la *disposizione degli elettroni*. In questo caso, inoltre, le varie strutture in realtà non esistono come unità indipendenti, ma sono solo un modo di rappresentazione formale (teorica) di strutture limite. Nella tautomeria al contrario è possibile *la reale esistenza di entrambe le forme* (si tratta di un vero equilibrio).

4 Dieni coniugati: risonanza e reattività

Il primo termine di questa serie è l'*1,3-butadiene* ed è il diene più importante (è usato per fabbricare la gomma sintetica).

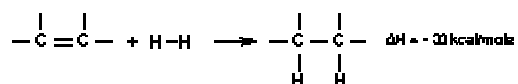


Il butadiene può essere preparato per disidratazione di un alcol bifunzionale (1,4-butandiolo), contenente, cioè, due gruppi ossidrilici.



4.1 Stabilità dei dieni coniugati

Il calore di idrogenazione è la quantità di calore che si libera quando un composto insaturo viene idrogenato.



Questa quantità di calore è circa 30 kcal/mole per ogni doppio legame. Infatti, se si considerano le energie di legame, risulta:

legame p C-C	62 kcal	legame C-H	98 kcal	
legame H-H	104 kcal	legame C-H	98 kcal	
	<hr/>		<hr/>	
	166 kcal	-	196 kcal	= -30 kcal/mole

È possibile osservare sperimentalmente che il calore di idrogenazione di un diene isolato è di circa 60 kcal/mole (30+30); mentre per i dieni coniugati si trovano valori leggermente inferiori (circa 57 kcal per il butadiene). Ciò significa che se un diene coniugato sviluppa meno energia di un diene isolato, il diene coniugato contiene meno energia del corrispondente diene isolato ed è quindi più stabile.

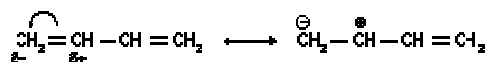
4.2 Risonanza nei dieni coniugati

Secondo la teoria della risonanza, una molecola può essere rappresentata da tutte le possibili strutture che differiscano esclusivamente per la disposizione degli elettroni. Di queste strutture (*strutture canoniche di risonanza*), nessuna rappresenta realmente la molecola che è piuttosto un **ibrido di risonanza** di tutte le strutture possibili.

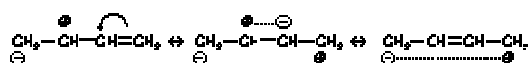
La risonanza è espressione di stabilità. La stabilizzazione è tanto maggiore quanto più le forme di risonanza hanno stabilità paragonabili; è massima quando la molecola è rappresentabile da forme di risonanza **equivalenti**, come nel caso del benzene. In ogni caso, il contributo delle varie strutture all'ibrido di risonanza non deve essere necessariamente uguale. Ad esempio, nel caso di forme di risonanza con cariche formali separate, il contributo di queste all'ibrido è chiaramente inferiore, e minore sarà l'effetto di stabilizzazione per risonanza, che resta comunque apprezzabile.

La teoria della risonanza è in grado di spiegare tanto la maggior stabilità dei dieni coniugati rispetto agli altri dieni, quanto alcuni dati sperimentali relativi alle distanze e le energie di legame in queste molecole.

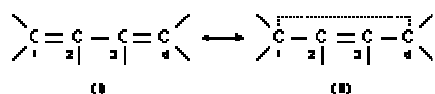
Per il butadiene si possono scrivere le seguenti forme risonanti, a cariche separate:



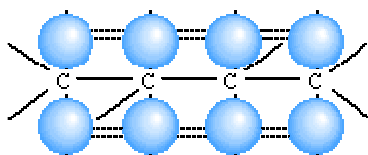
Questa situazione induce una analogia polarizzazione sull'altra parte della molecola contenente il doppio legame:



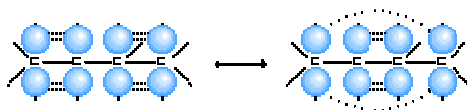
In sostanza, è possibile rappresentare la molecola di un diene coniugato come un *ibrido di risonanza* delle forme (I) e (II):



dove la linea tratteggiata nella (II) rappresenta un legame formale e significa semplicemente che un carbonio ha una **parziale** carica e l'altro una pari carica di segno opposto (dovuta all'opposto *spin* degli elettroni). La (I), con 11 legami, è leggermente più stabile della (II) (10 legami). In base a questa interpretazione, è possibile attribuire un parziale carattere di doppio legame al legame che unisce i C₂-C₃ del diene coniugato, e un parziale carattere di legame semplice ai legami C₁-C₂ e C₃-C₄. È quindi possibile immaginare una sorta di delocalizzazione degli elettroni p che coinvolga l'intero gruppo funzionale del diene coniugato. Questa situazione è rappresentabile come segue,



ed equivale alla risonanza



che contribuirebbe a stabilizzare la molecola del diene coniugato.

Tutto ciò ha in effetti un riscontro sperimentale:

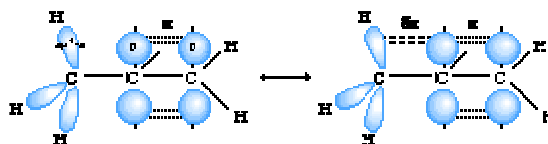
- Il legame C₂-C₃ ha un certo carattere di doppio legame: lunghezza 1.48 contro 1.54 Å di un legame semplice.

- La differenza di energia di circa 3.5 kcal/mole fra i calori di idrogenazione di un diene coniugato e di un diene isolato conferma la maggior stabilità del primo per effetto dell'*energia di risonanza*.

Un'interpretazione diversa, più recente, ipotizza che la stabilità del butadiene non sia dovuta ad un fenomeno di risonanza, ma ad una maggior energia del legame sp^2-sp^2 rispetto al legame sp^3-sp^3 .

Iperconiugazione

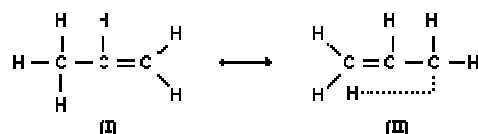
Sulle stesse basi è possibile spiegare perché un *alchene* è tanto più stabile quanti più gruppi alchilici sono legati agli atomi di carbonio che formano il doppio legame. Il fenomeno prende il nome di iperconiugazione e consiste nell'attribuire un parziale carattere di doppio legame al legame fra gli atomi di carbonio del gruppo alchilico e del gruppo C=C per sovrapposizione tra un orbitale sp^3 del gruppo alchilico e un orbitale p del carbonio sp^2 del doppio legame.



In effetti il legame semplice carbonio-carbonio nel propene è 1.50 Å anziché 1.54 come nel legame semplice puro.

L'iperconiugazione è dunque una sorta di *risonanza* (delocalizzazione) in cui sono implicati orbitali di legame di tipo s.

In termini di mesomeria, l'iperconiugazione si può rappresentare, molto formalmente, come segue:



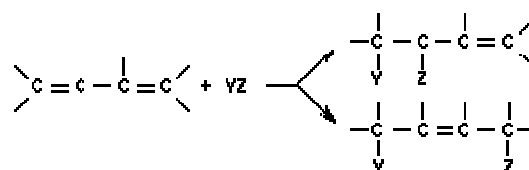
È ovvio che la (I) è la struttura predominante (*più stabile*) del propene.

Abbiamo quindi visto come un legame al quale contribuiscono orbitali ibridi si accorci col diminuire del carattere *p* dell'ibridazione. Per questo motivo è logico aspettarsi che *il legame semplice C-C* abbia lunghezza decrescente dall'etano, al propene, al butadiene:

1.54 Å nell'etano	CH ₃ -CH ₃	(legame sp ³ -sp ³)
1.50 Å nel propene	CH ₃ - CH=CH ₂	(legame sp ³ -sp ²)
1.48 Å nel butadiene	CH ₂ =CH- CH=CH ₂	(legame sp ² -sp ²)

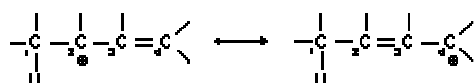
4.3 Reattività dei dieni coniugati

Una proprietà tipica dei dieni coniugati è che nella reazione di addizione un reagente può sommarsi a due atomi di carbonio adiacenti (*addizione 1-2*) o, più spesso, agli atomi di carbonio posti alle estremità del diene (*addizione 1-4*).

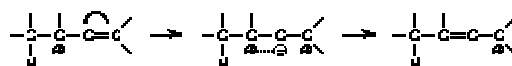


La spiegazione di questo comportamento sta nel fatto che ogni addizione elettrofila si svolge in due tempi, il primo dei quali porta alla formazione del carbocatione più stabile.

Poiché il carbocatione *allilico* (carbocatione direttamente legato ad un C sp²) è più stabile di un carbocatione secondario, il primo passo porterà alla formazione di un carbocatione allilico, piuttosto che ad un carbocatione secondario. Una volta formatosi, il carbocatione può indurre una polarizzazione sul doppio legame coniugato ed è allora possibile una delocalizzazione del doppio legame, rappresentabile come risonanza fra due forme limite:



infatti,

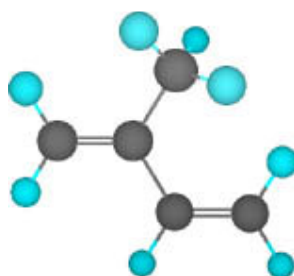
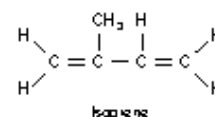


È evidente che un anione, o una qualsiasi base, potrà attaccarsi o in posizione 2 o in posizione 4: la "direzione" dell' attacco può essere controllata scegliendo adeguatamente le condizioni di reazione.

NOTA IMPORTANTE. A proposito dei carbocationi, avevamo visto che il carbocatione più stabile si forma più rapidamente: ebbene *non è sempre vero che il prodotto più stabile si formi più velocemente* (e l'addizione 1-2 ; 1-4 ne è la dimostrazione).

4.5 Dieni importanti

Oltre all'1,3-butadiene, un importante diene coniugato è l'*isoprene* (2-metil-1,3-butadiene) che è il termine successivo della serie.



La gomma naturale (*cis*-poliisoprene) è un polimero di questa molecola. La sua struttura, con una unità base evidenziata in grassetto, è rappresentata nella figura a lato. L'unità isoprenica è uno dei mattoni preferiti dalla natura; infatti, oltre che nella gomma, la ritroviamo in un gran numero di sostanze isolate da piante e animali.

I **terpeni** (componenti degli oli essenziali di molte piante), ad esempio, contengono un determinato numero di unità isopreniche unite fra loro in modo regolare, secondo il sistema testa-coda (*regola isoprenica*). Avremo comunque modo di approfondire in seguito questo argomento.

