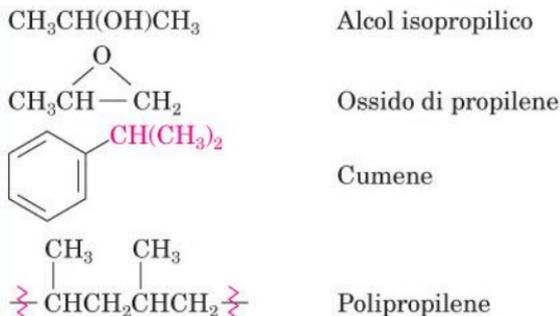
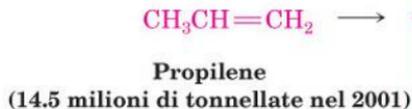
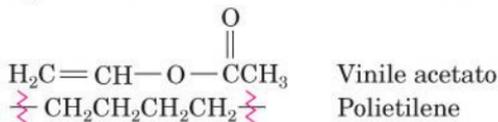
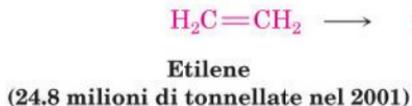
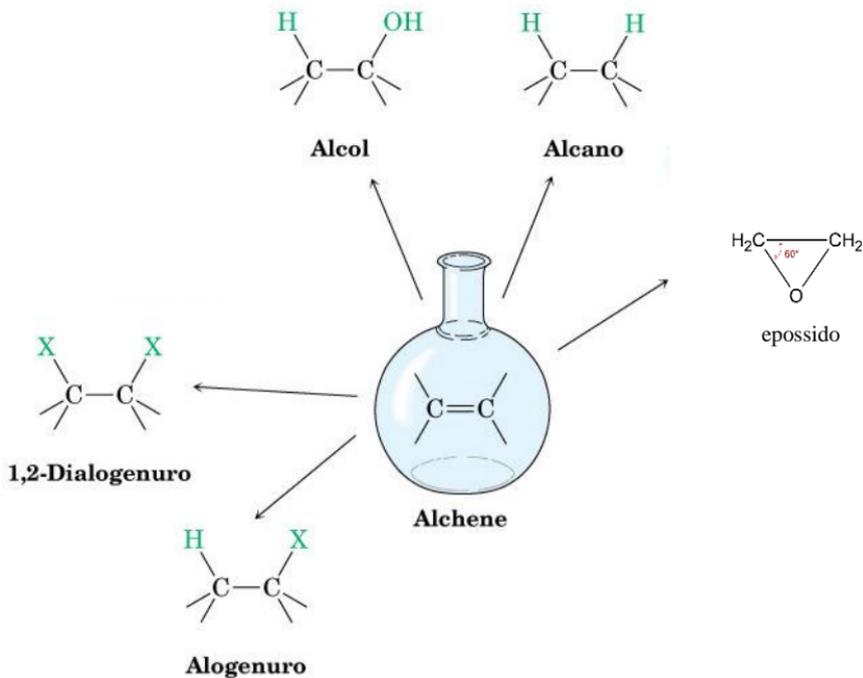


Reattività degli alcheni

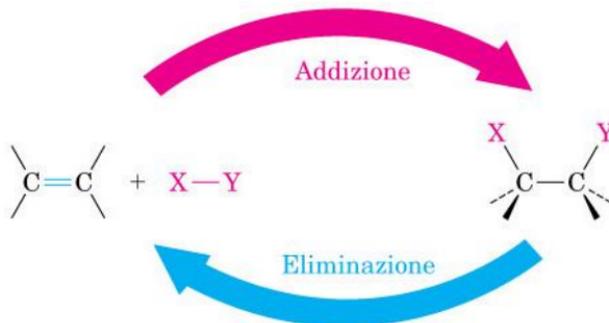
Gli alcheni sono più reattivi degli alcani e sono utilizzati per la produzione di numerosi prodotti chimici



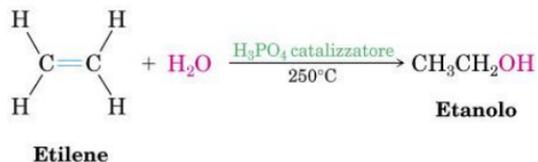
Reattività degli alcheni



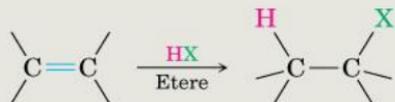
Reattività alcheni: addizione di elettrofili



Reattività alcheni: addizione di **elettrofili** al doppio legame



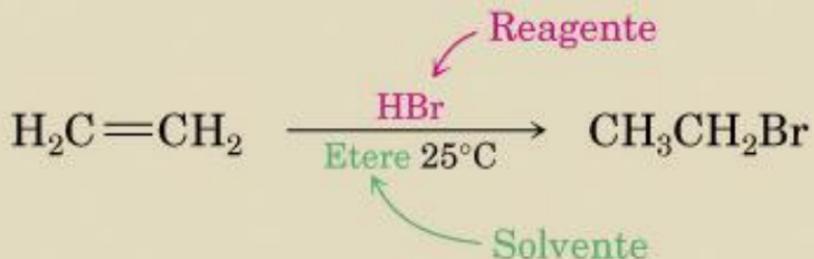
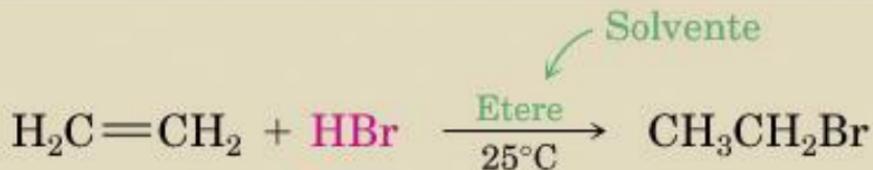
Idratazione acido catalizzata



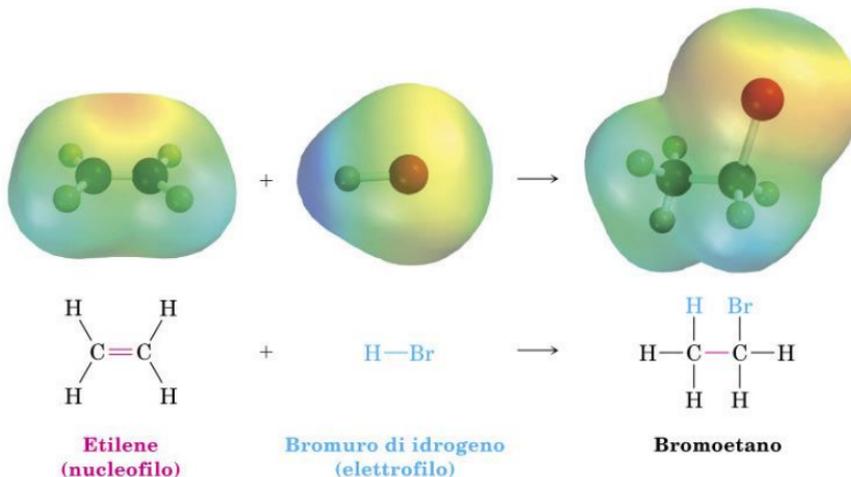
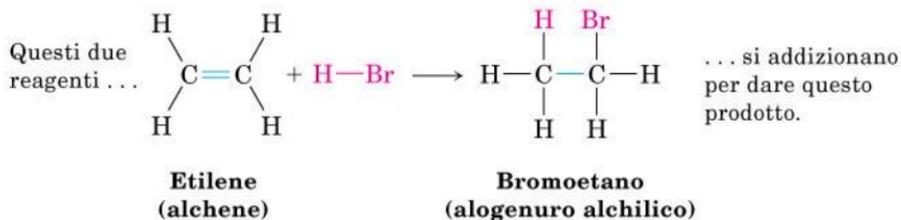
Addizione di acidi alogenidrici



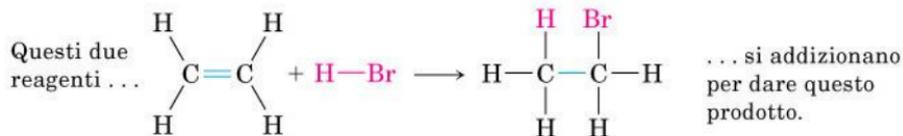
Addizione di acidi alogenidrici agli alcheni: Come va riportata la reazione



Il meccanismo delle reazioni di addizione di elettrofili agli alcheni

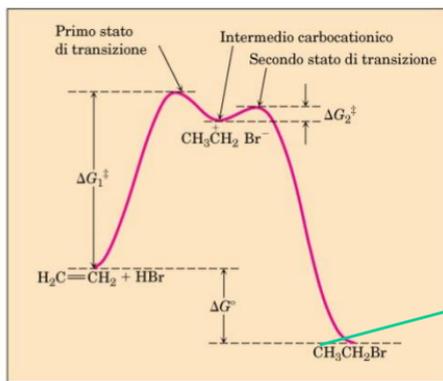


La reazione è a 2 stadi ed è favorita termodinamicamente perchè si forma un prodotto più stabile



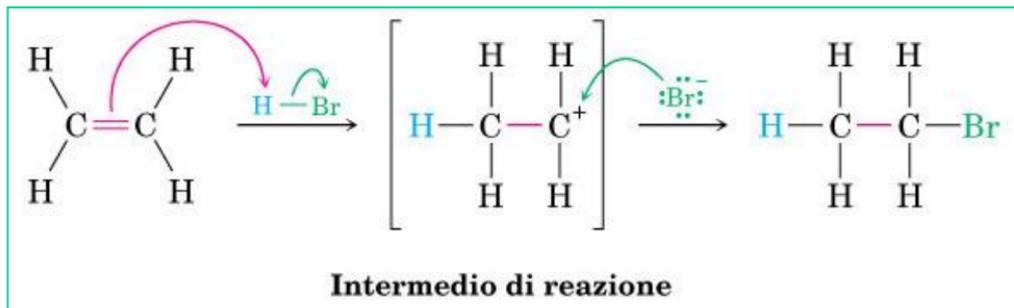
Etilene
(alchene)

Bromoetano
(alogenuro alchilico)

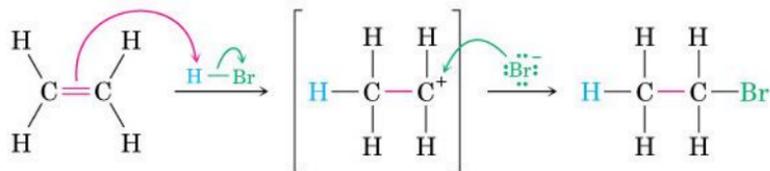


Solo legami
sigma, più
forti

Se voglio invece comprendere la cinetica/velocità della reazione devo studiare il meccanismo della reazione: come si rompono e formano i legami

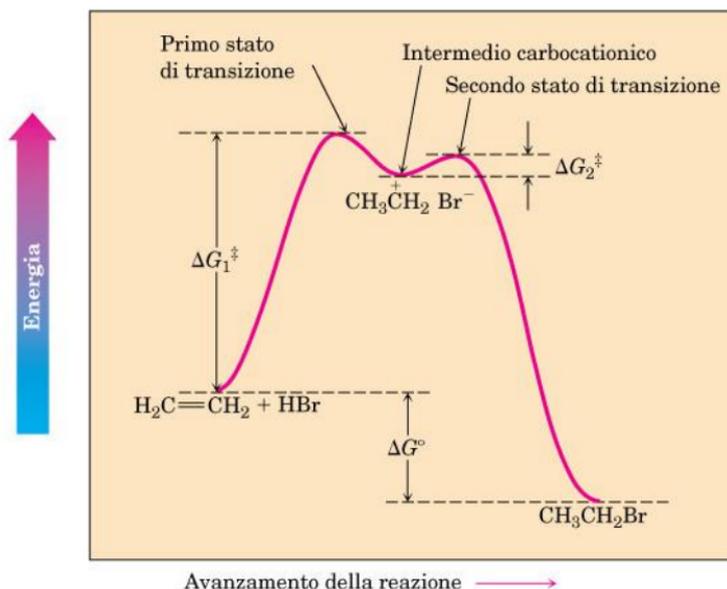


Il meccanismo della reazione e il diagramma di energia

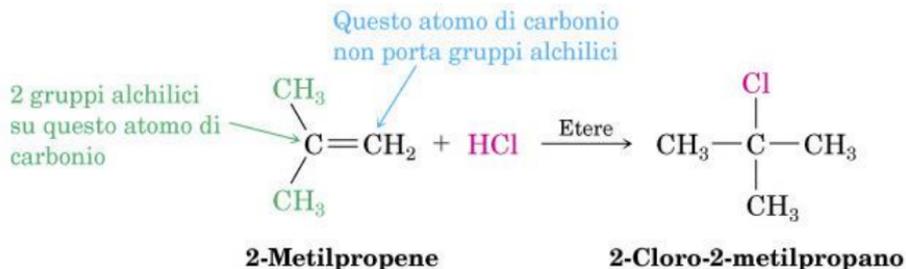


Intermedio di reazione

FIGURA 5.8 Diagramma di energia per la reazione complessiva dell'etilene con HBr. Sono implicati due stadi separati, ciascuno col suo stato di transizione. Il minimo di energia tra i due stadi rappresenta l'intermedio carbocationico della reazione.

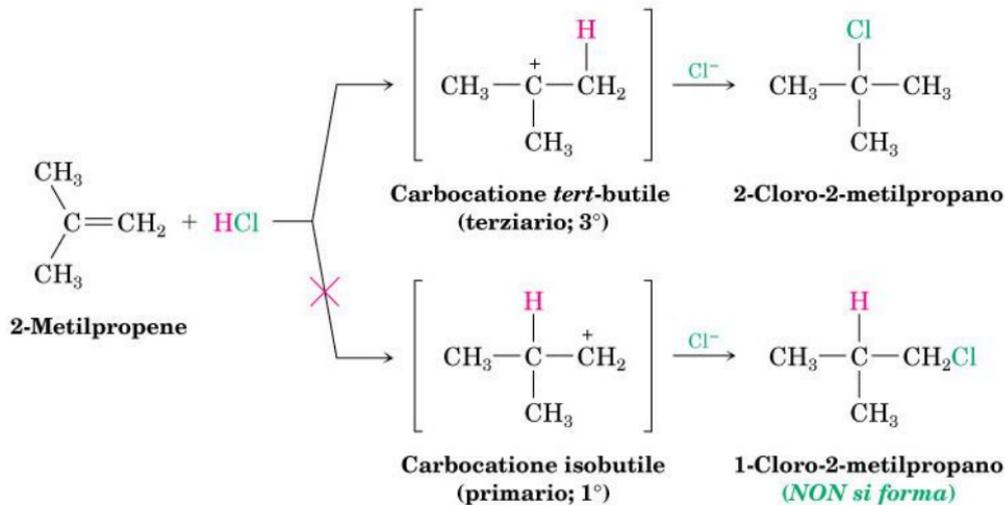


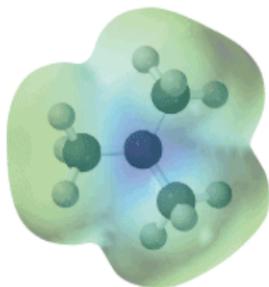
Cosa avviene se ci sono più percorsi sintetici possibili?



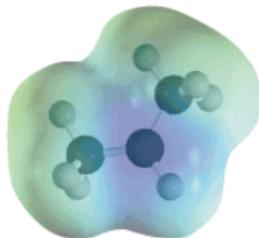
La realtà sperimentale indica che si forma uno solo dei due possibili prodotti: il meccanismo di reazione ci spiega il perché

La reazione avviene più velocemente quando si forma un intermedio CARBOCATIONICO più stabile

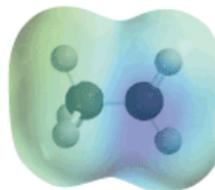




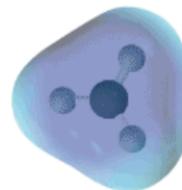
mappa del potenziale
elettrostatico del
catione *terz*-butilico



mappa del potenziale
elettrostatico del catione
isopropilico



mappa del potenziale
elettrostatico del
catione etilico



mappa del potenziale
elettrostatico del
catione metilico

Dimostrazione che il catione *terz*-butilico è più stabile: la carica positiva è distribuita su un volume maggiore.

I gruppi alchilici stabilizzano il catione.

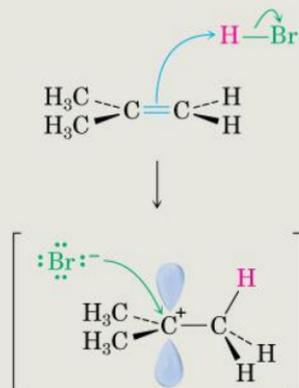
Meccanismo della reazione che porta alla formazione del prodotto in maniera *regioselettiva*

FIGURA 6.7 MECCANISMO: Addizione elettrofila di HBr al 2-metilpropene. La reazione avviene in due stadi e comporta la formazione di un carbocatione intermedio.

Questo intermedio carbocationico si forma più velocemente: il carbonio è più sostituito, quindi il carbocatione è più stabile

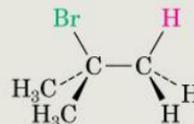
© 1994 John McMurry

L'elettrofilo HBr viene attaccato dagli elettroni π del doppio legame, con conseguente formazione di un nuovo legame σ C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica + ed un orbitale p vacante.



Intermedio carbocationico

Lo ione Br^- dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio positivamente, formando un legame σ C—Br e fornendo il prodotto neutro di addizione.

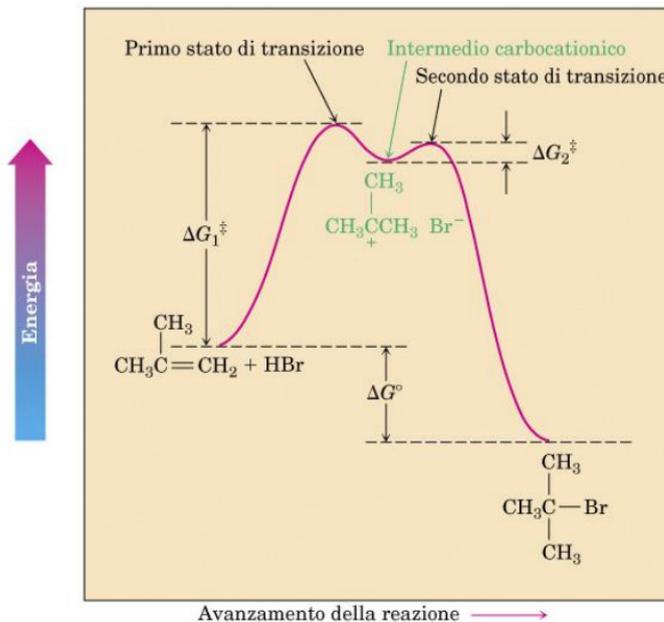


Meccanismo della reazione che porta alla formazione del prodotto in maniera *regioselettiva*

Si forma uno solo dei 2 possibili intermedi carbocationici: quello **più stabile** e che si forma più velocemente

FIGURA 6.8 Diagramma di reazione per l'addizione elettrofila in due stadi di HBr al 2-metilpropene. Il primo stadio è più lento del secondo.

Perchè si forma solo il carbocatione sul C più sostituito?



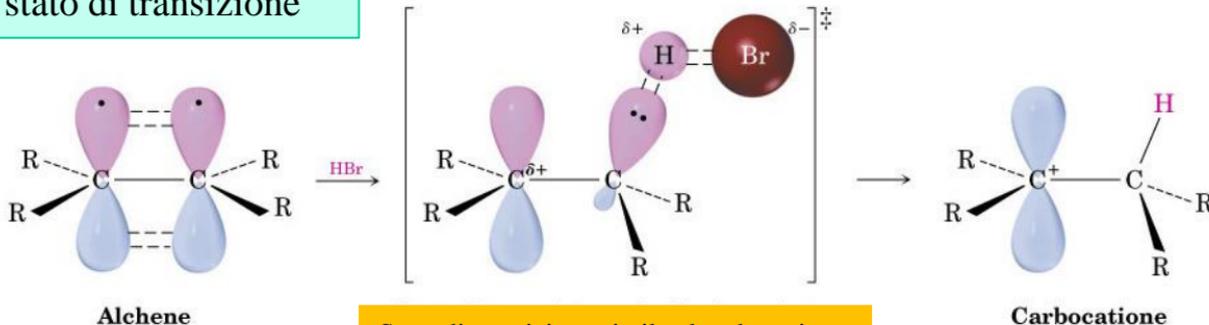
Studio la stabilità dell'intermedio CARBOCATIONICO di reazione per capire la stabilità dello stato di transizione e l'energia di attivazione della reazione

Lo stato di transizione non è una specie chimica studiabile direttamente.

L'intermedio di reazione è la specie chimica più simile allo stato di transizione

Si forma più velocemente il carbocatione più stabile, a più bassa energia: passa attraverso lo stato di transizione a più bassa energia.

Quindi:
minore energia di attivazione e maggiore velocità

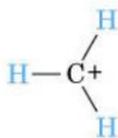


Alkene

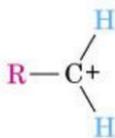
Stato di transizione simile al carbocatione

Carbocatione

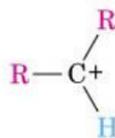
La carica positiva dell'intermedio CARBOCATIONICO viene stabilizzata da gruppi alchilici



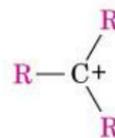
Metilico



Primario (1°)



Secondario (2°)



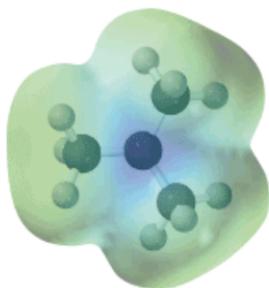
Terziario (3°)

Meno stabile

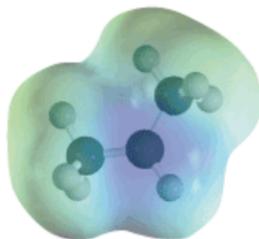
Stabilità

Più stabile

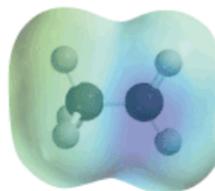




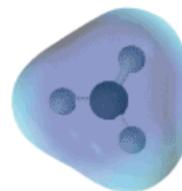
mappa del potenziale
elettrostatico del
catione *terz*-butilico



mappa del potenziale
elettrostatico del catione
isopropilico



mappa del potenziale
elettrostatico del
catione etilico

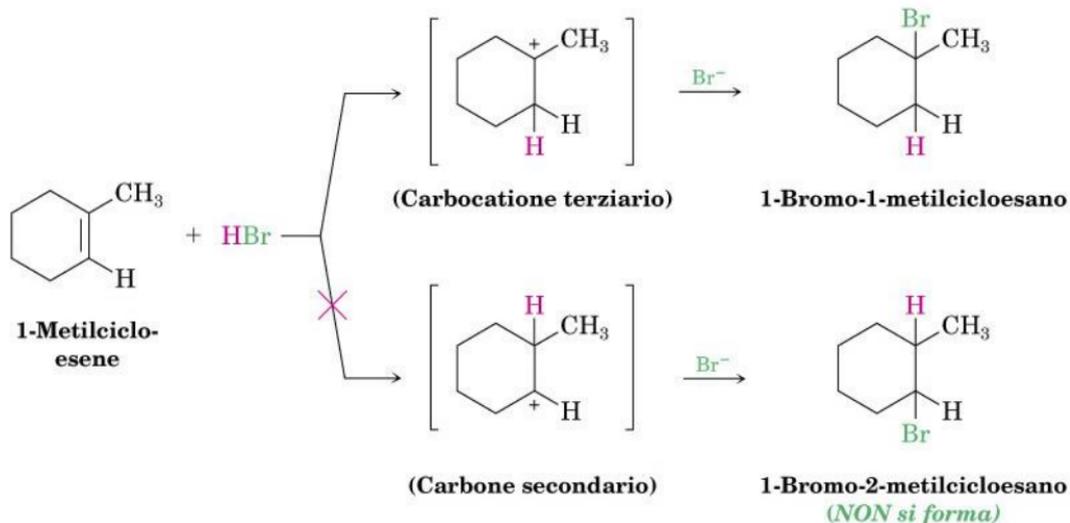


mappa del potenziale
elettrostatico del
catione metilico

Dimostrazione che il catione *terz*-butilico è più stabile: la carica positiva è distribuita su un volume maggiore.

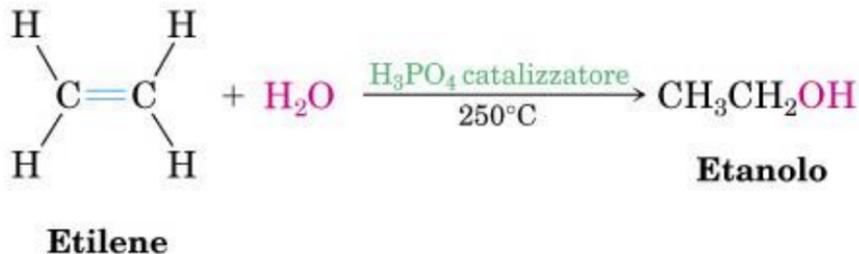
I gruppi alchilici stabilizzano il catione.

La reazione avviene più velocemente quando si forma un intermedio CARBOCATIONICO più stabile



Un ulteriore esempio di
addizione elettrofila agli
alcheni:
idratazione acido
catalizzata

Idratazione acido catalizzata di alcheni: sintesi di alcoli



Elettrofilo: H_3O^+

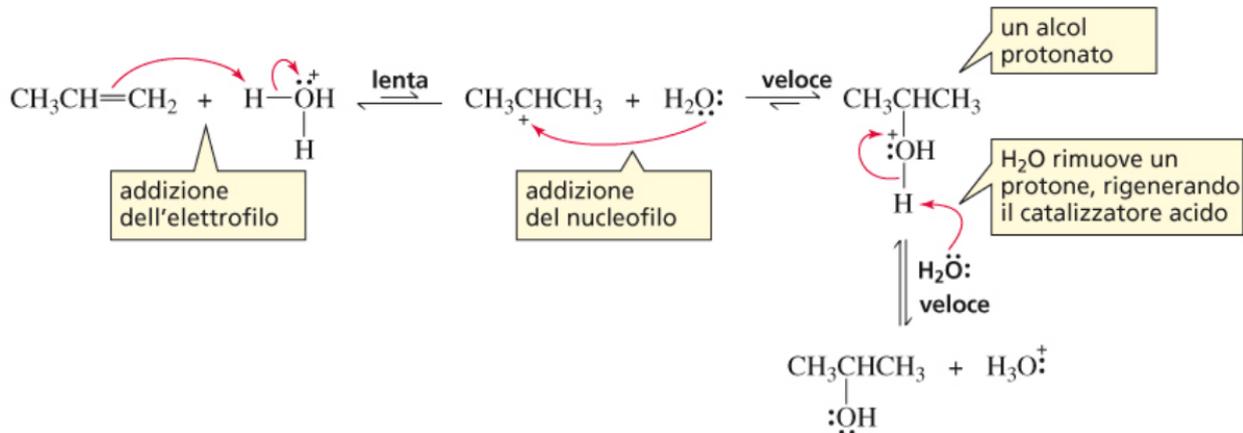
Il meccanismo



pKa= -5.2

ione idronio

pKa= -1.74



Riduzione di alcheni

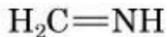
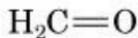
- Gli atomi di C nei doppi legami degli alcheni sono più ossidati rispetto ai C degli alcani

Il concetto di Ossidazione/riduzione in chimica organica:

Ossidazione: reazione che porta ad una diminuzione di densità elettronica a carico di un carbonio, per esempio conseguente alla formazione di un legame tra il C e un elemento più **elettronegativo** (O, N, X) o alla scissione di un legame con un elemento meno elettronegativo (H)

E.N. H= 2.1

E.N. C= 2.5

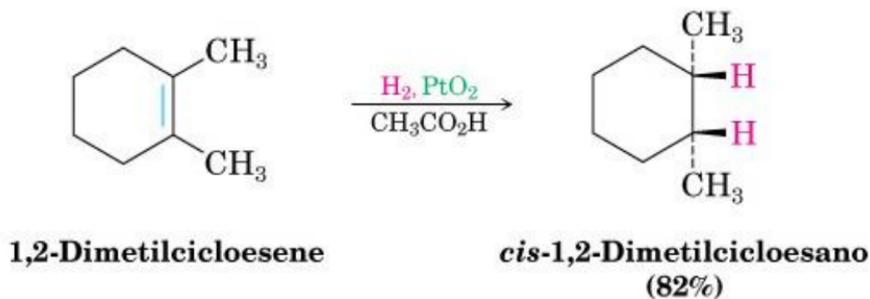
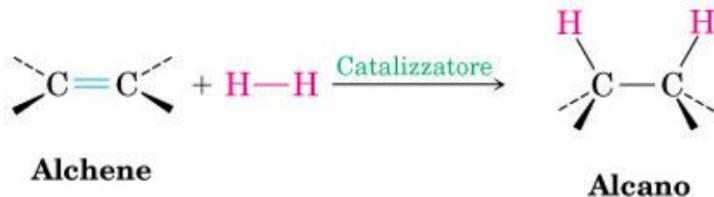


Basso livello
di ossidazione



Alto livello
di ossidazione

Idrogenazione/riduzione catalitica



Il ruolo del catalizzatore

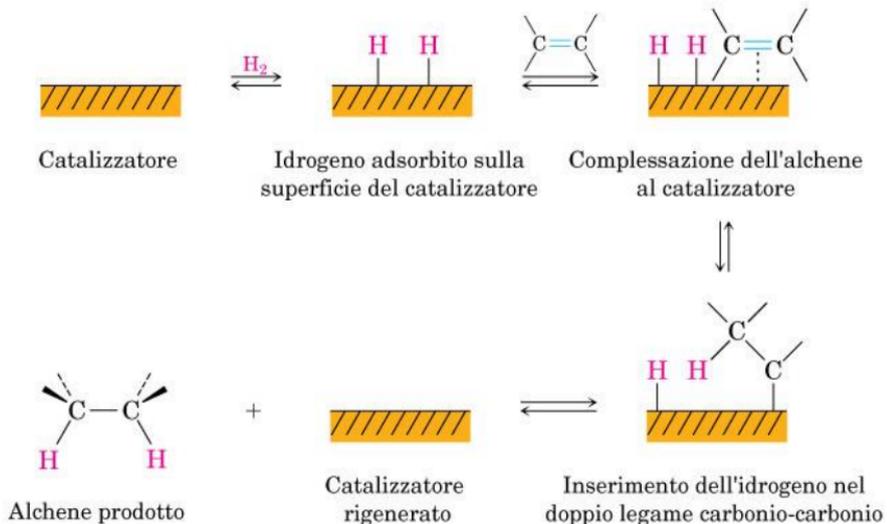
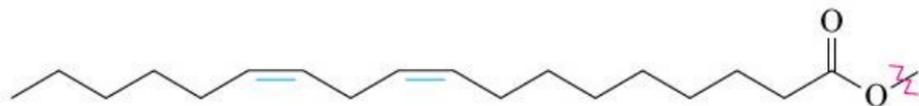
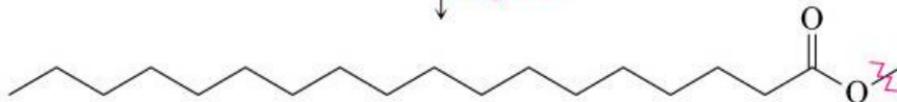
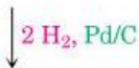


FIGURA 7.9 Meccanismo di idrogenazione degli alcheni. La reazione avviene con stereochimica sin sulla superficie delle particelle insolubili di catalizzatore.

- **Importanza industriale dell'idrogenazione catalitica**

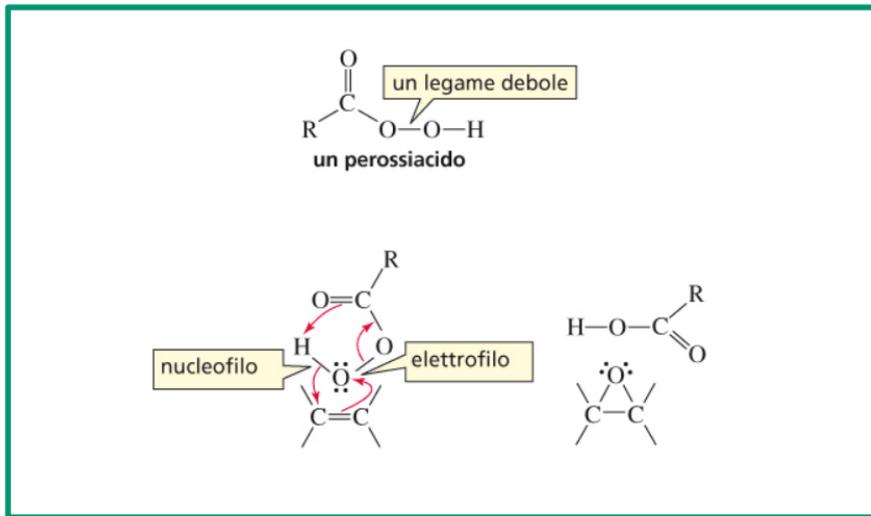
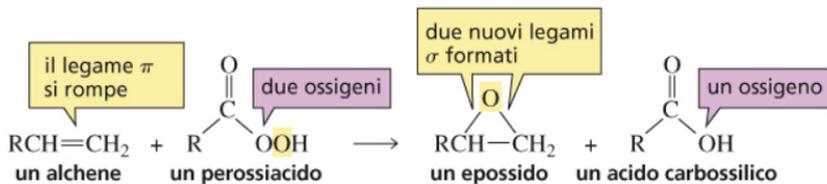


Estere dell'acido linoleico (un costituente dell'olio vegetale)

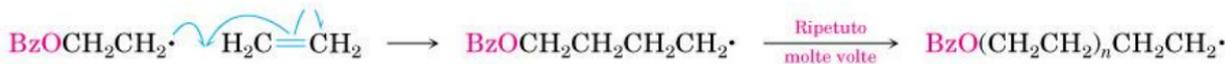
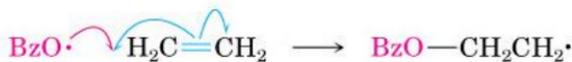
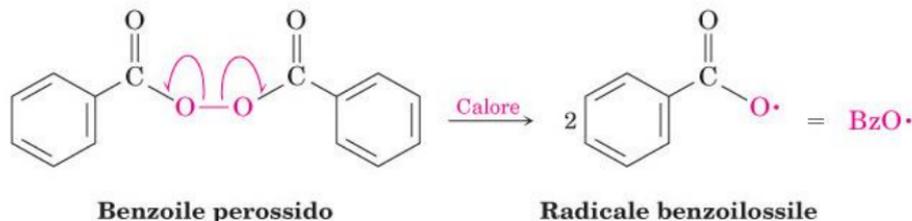


Estere dell'acido stearico

• Ossidazione di alcheni ad epossidi

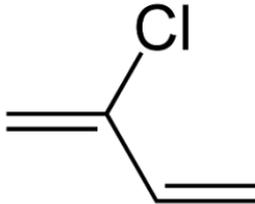
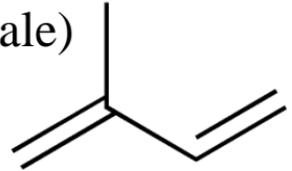


Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri: polimerizzazione radicalica (polietilene)



Altri monomeri per la produzione di polimeri

Isoprene (naturale)



2-cloro-1,3-butadiene

Neoprene
(derivato dal petrolio)

