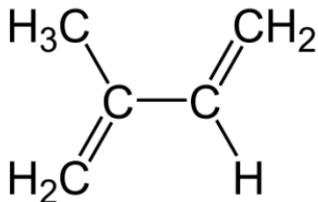
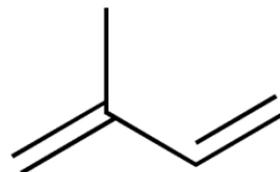


# Importanza degli alcheni naturali

# Alcheni naturali: isoprene e terpeni



isoprene



2-metil-1,3-butadiene

Terpeni:

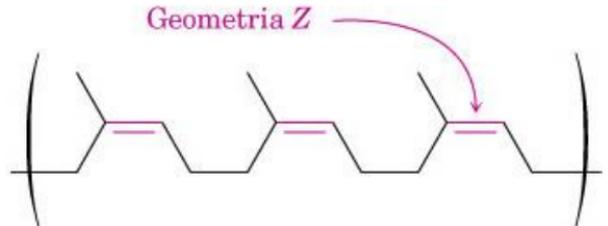
prodotti dai vegetali (600 mil. ton /anno)

I terpeni sono il prodotto della polimerizzazione delle unità di isoprene

I terpeni sono il prodotto della polimerizzazione delle unità di isoprene

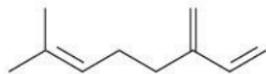


**Unità di isoprene**

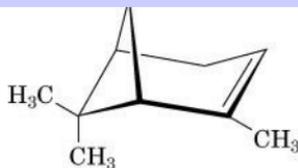


**Un segmento di gomma naturale**

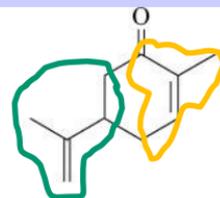
# Alcheni naturali: isoprene e terpeni



**Mircene**  
(olio di alloro)



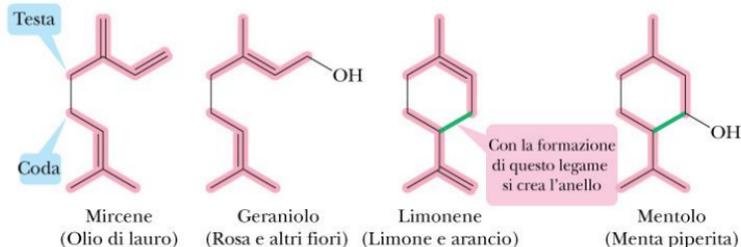
**α-Pinene**  
(trementina)



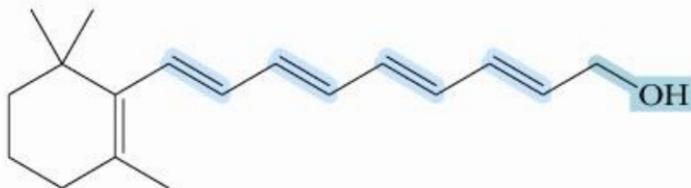
**Carvone**  
(olio di menta piperita)

**Figura 4.2**

Quattro terpeni, ciascuno formato da due unità isopreniche (evidenziate) legate tramite la coda della prima unità e la testa della seconda unità. Nel limonene e nel mentolo, la formazione di un ulteriore legame carbonio-carbonio forma un anello a sei termini.

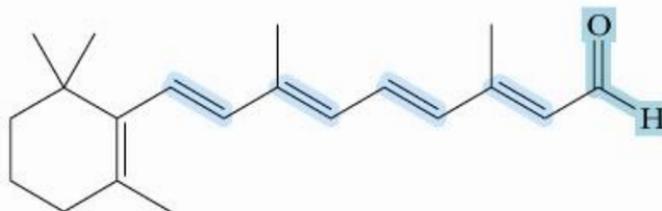


I terpeni sono il prodotto della polimerizzazione delle unità di isoprene



Vitamina A (retinolo)

Ossidazione  
enzimatica  
→

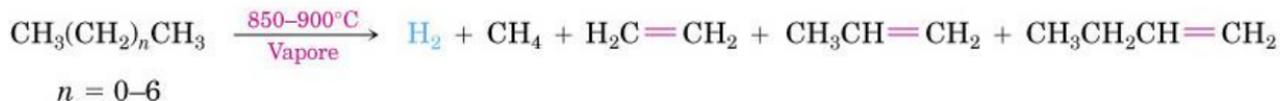


Vitamina A aldeide (retinale)

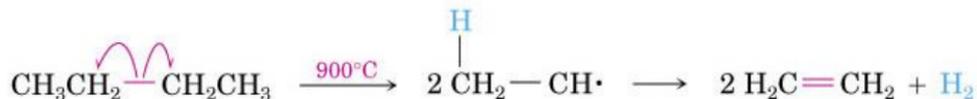
Alcheni naturali: isoprene e terpeni

# Produzione industriale degli alcheni

## Cracking termico (pirolisi) degli alcani



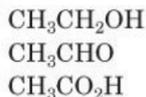
Processo complesso che coinvolge reazioni di tipo radicalico



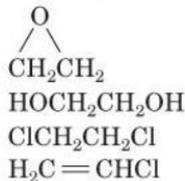
# Reattività degli alcheni

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

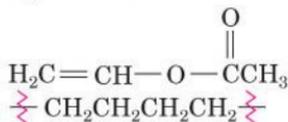
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow$   
**Etilene**  
(24.8 milioni di tonnellate nel 2001)



Etanolo  
Acetaldeide  
Acido acetico

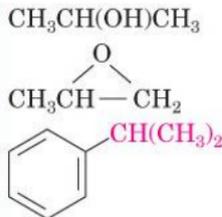


Ossido di etilene  
Glicole etilenico  
Etilene dicloruro  
Vinile cloruro

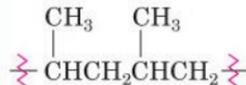


Vinile acetato  
Polietilene

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$   
**Propilene**  
(14.5 milioni di tonnellate nel 2001)

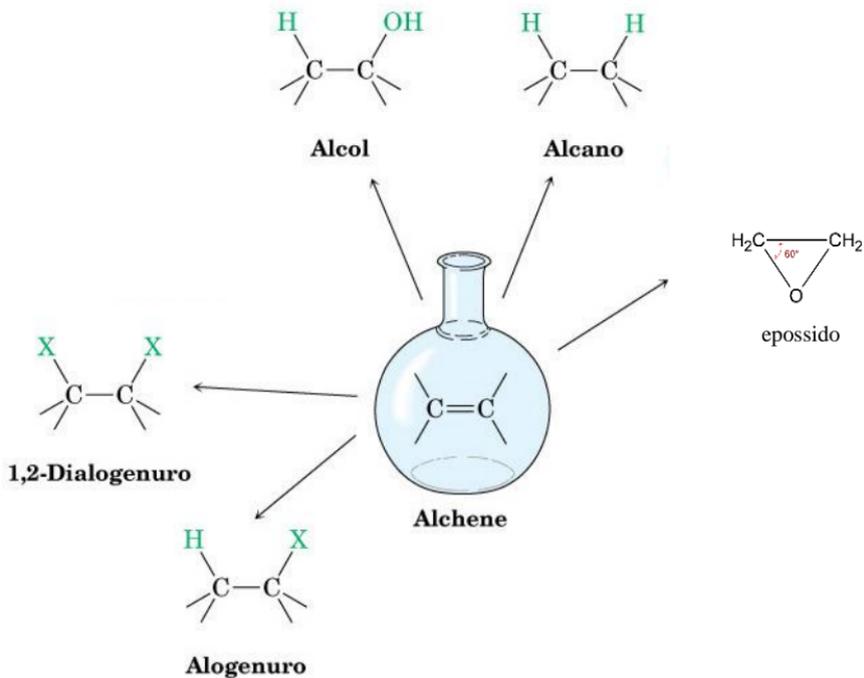


Alcol isopropilico  
Ossido di propilene  
Cumene

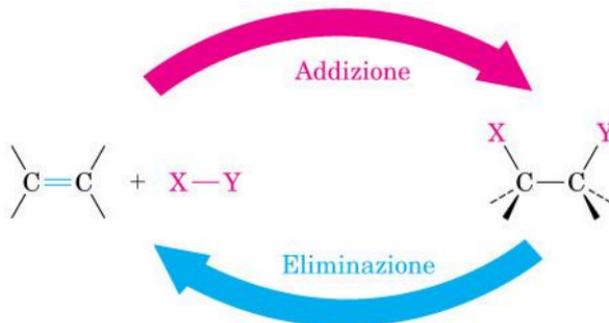


Polipropilene

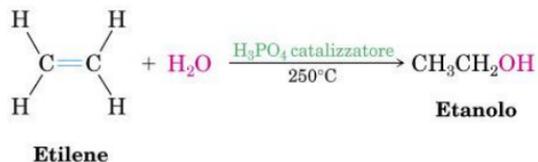
# Reattività degli alcheni



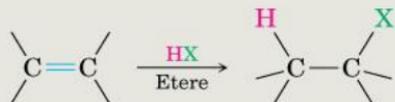
# Reattività alcheni: addizione di elettrofili



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



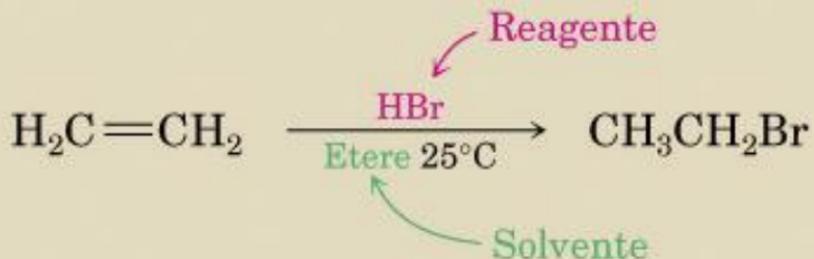
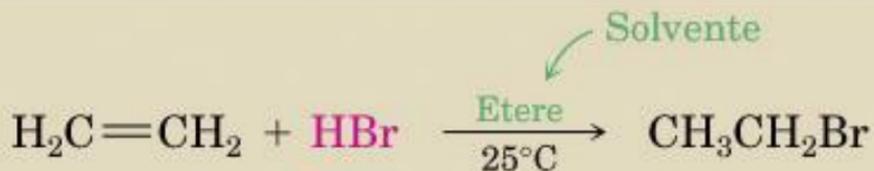
Idratazione acido catalizzata



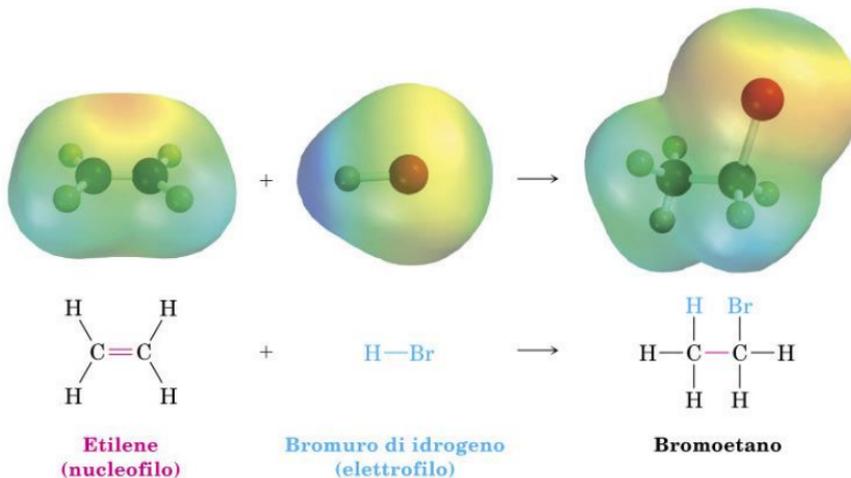
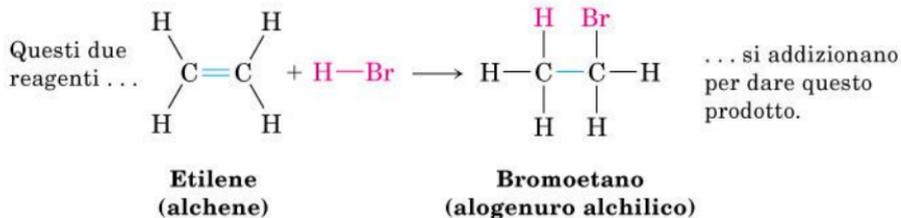
Addizione di acidi alogenidrici



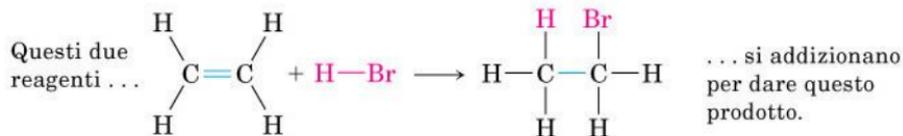
# Addizione di acidi alogenidrici agli alcheni: Come va riportata la reazione



# Il meccanismo delle reazioni di addizione di elettrofili agli alcheni

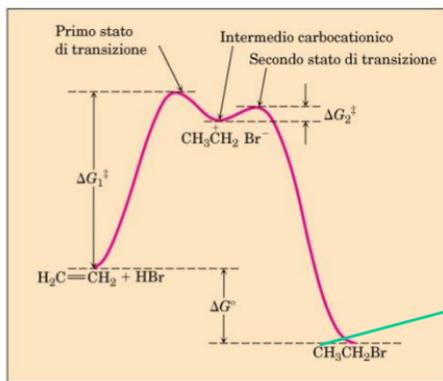


# La reazione è a 2 stadi ed è favorita termodinamicamente perchè si forma un prodotto più stabile



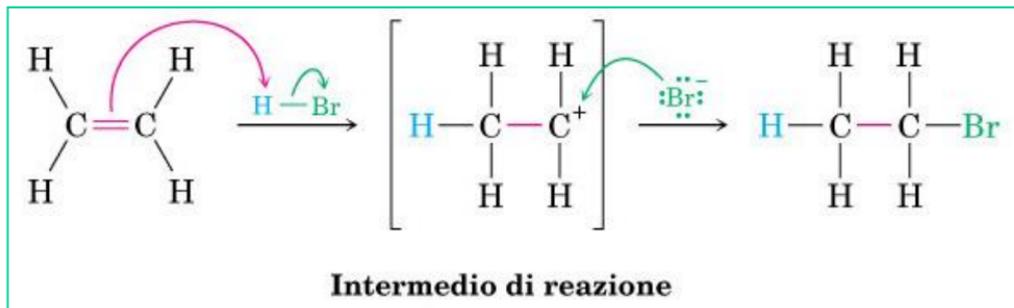
**Etilene**  
(alchene)

**Bromoetano**  
(alogenuro alchilico)

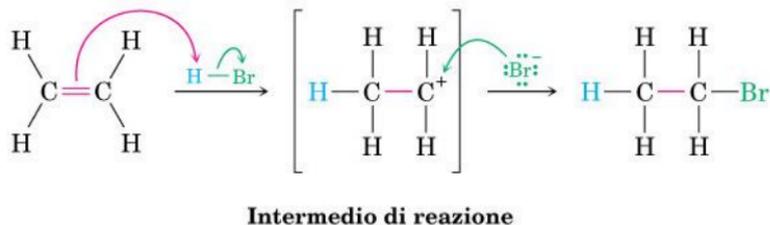


Solo legami  
sigma, più  
forti

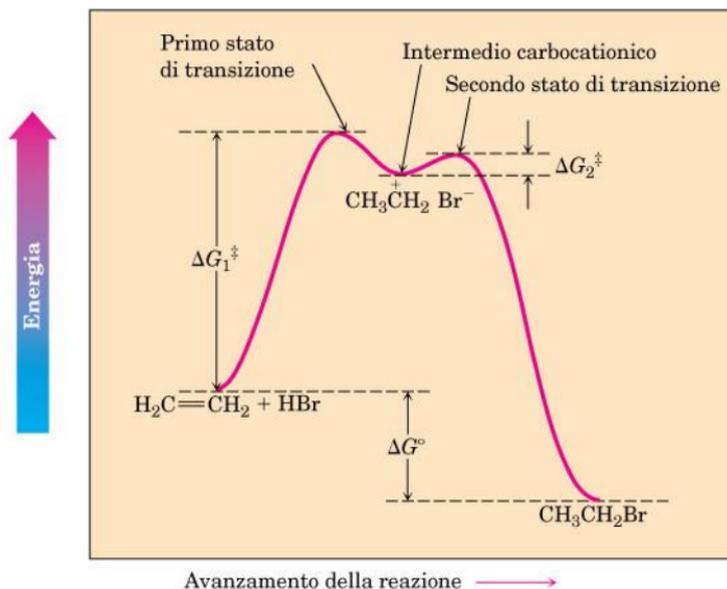
**Se voglio invece comprendere la cinetica/velocità della reazione devo studiare il meccanismo della reazione: come si rompono e formano i legami**



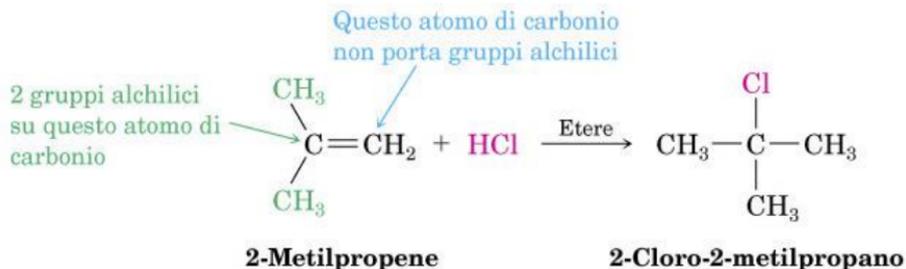
# Il meccanismo della reazione e il diagramma di energia



**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.

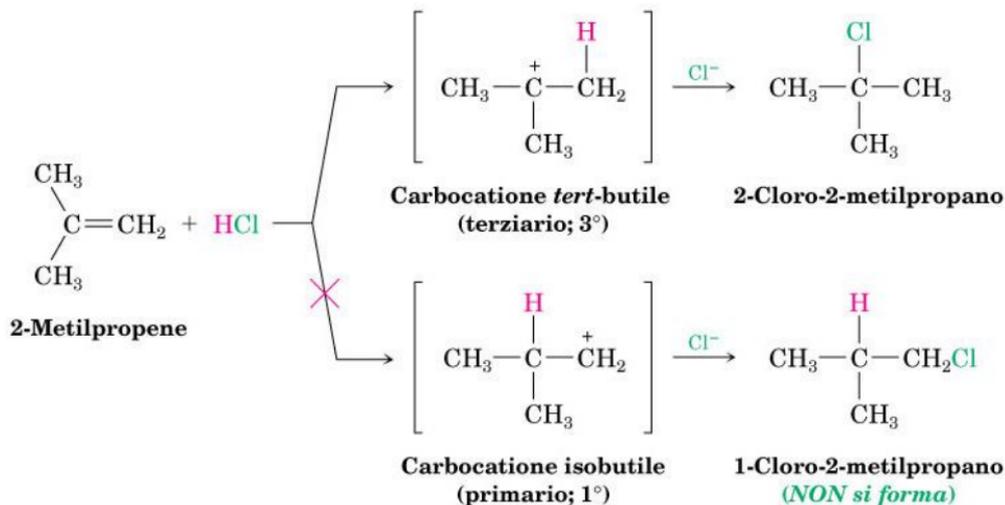


# Cosa avviene se ci sono più percorsi sintetici possibili?



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 terziario, che è più stabile



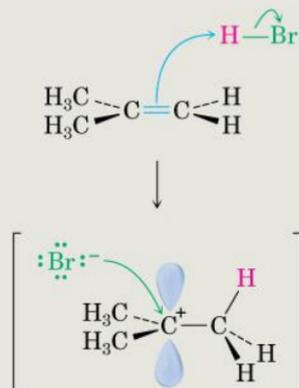
regola di Markovnikov

# 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.

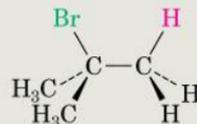
Questo intermedio carbocationico terziario si forma più velocemente: il carbonio è più sostituito, quindi il carbocatione è più stabile

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

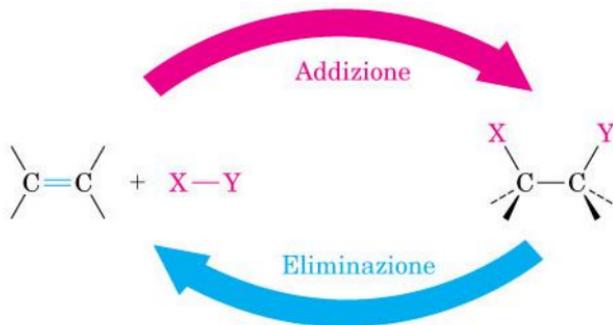


**Intermedio carbocationico**

Lo ione Br<sup>-</sup> dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio positivamente, formando un legame  $\sigma$  C—Br e fornendo il prodotto neutro di addizione.



**Gli alcheni subiscono addizione elettrofila di acidi alogenidrici per ottenere alogenuri alchilici**



**Gli alogenuri alchilici terziari subiscono reazioni di eliminazione passando attraverso intermedi carbocationici.**

# Meccanismo delle eliminazioni monomolecolari E1 negli alogenuri terziari

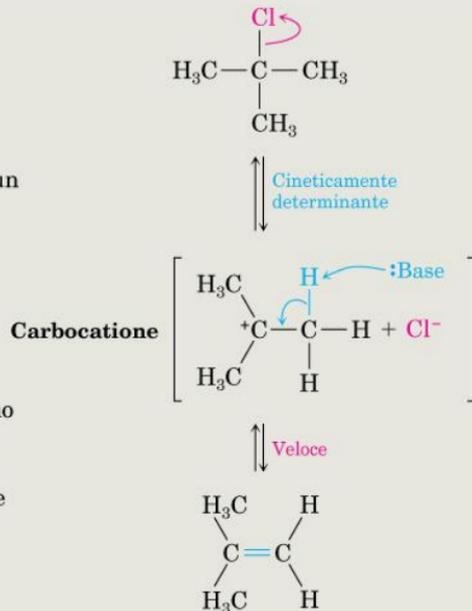
**FIGURA 11.21 MECCANISMO:**  
La reazione E1. Sono implicati due stadi, il primo dei quali è lo stadio che determina la velocità; è presente un carbocatione intermedio.

E1

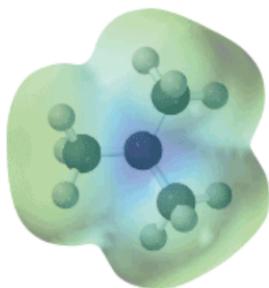
si forma un carbocatione

La dissociazione spontanea del cloruro alchilico terziario porta ad un carbocatione intermedio in un passaggio lento, cineticamente determinante.

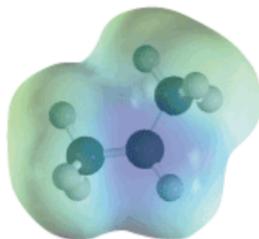
La perdita di un H<sup>+</sup> adiacente in uno stadio veloce porta all'alchene neutro. La coppia di elettroni del legame C—H va a formare il legame π dell'alchene.



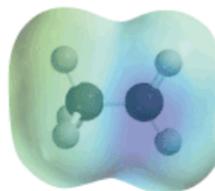
Sono sufficienti basi molto deboli perché lo stadio lento è la formazione del carbocatione



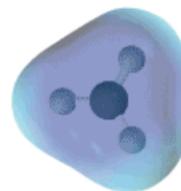
mappa del potenziale  
elettrostatico del  
catione *terz*-butilico



mappa del potenziale  
elettrostatico del catione  
isopropilico



mappa del potenziale  
elettrostatico del  
catione etilico

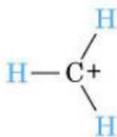


mappa del potenziale  
elettrostatico del  
catione metilico

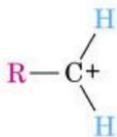
Dimostrazione che il catione *terz*-butilico è più stabile: la carica positiva è distribuita su un volume maggiore.

I gruppi alchilici stabilizzano il catione.

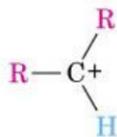
# La carica positiva dell'intermedio CARBOCATIONICO viene stabilizzata da gruppi alchilici



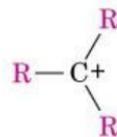
Metilico



Primario (1°)



Secondario (2°)



Terziario (3°)

Meno stabile

Stabilità

Più stabile

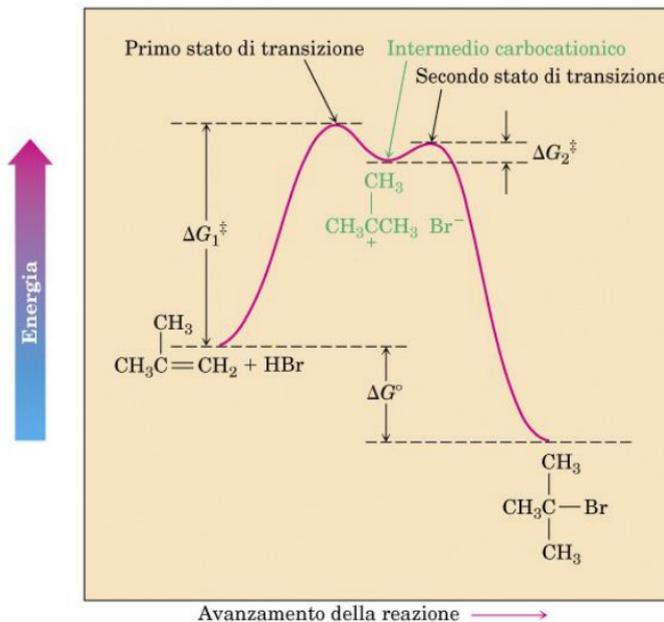


# Meccanismo della reazione che porta alla formazione del prodotto in maniera *regioselettiva*

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?



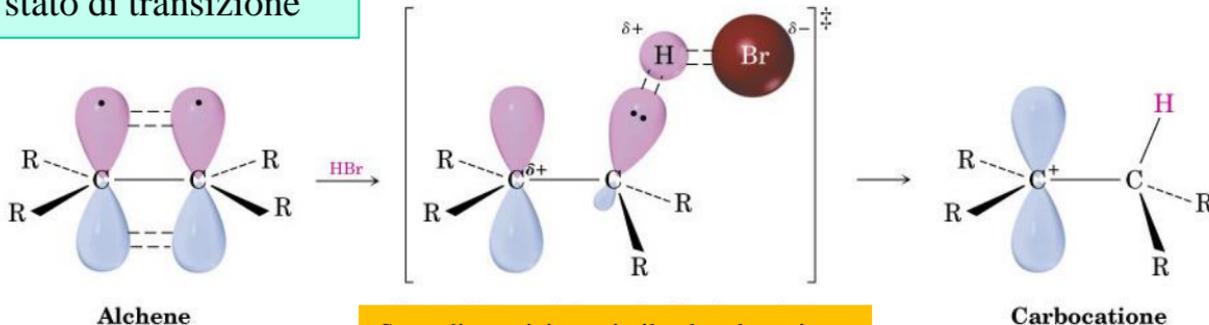
# Studio la stabilità dell'intermedio CARBOCATIONICO di reazione per capire la stabilità dello stato di transizione e l'energia di attivazione della reazione

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**

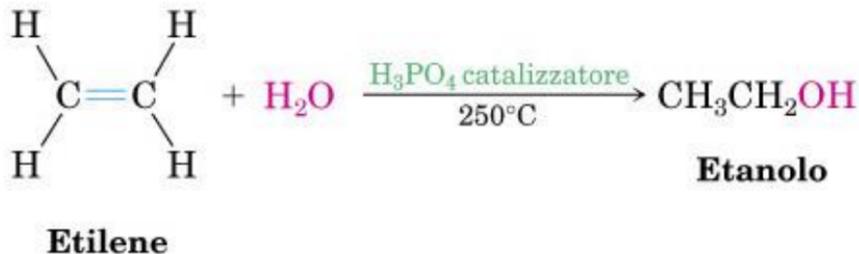


Stato di transizione simile al carbocatione



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

# Idratazione acido catalizzata di alcheni: sintesi di alcoli



Elettrofilo:  $\text{H}_3\text{O}^+$

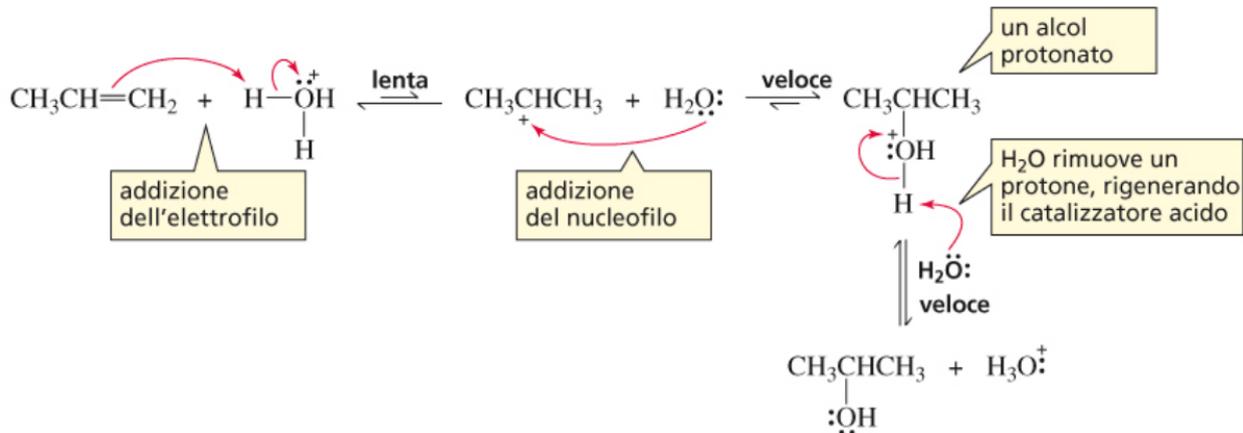
# Il meccanismo



pKa= -5.2

ione idronio

pKa= -1.74



# Riduzione di alcheni

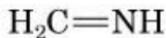
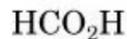
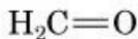
- Gli atomi di C nei doppi legami degli alcheni sono più ossidati rispetto ai C degli alcani

# 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

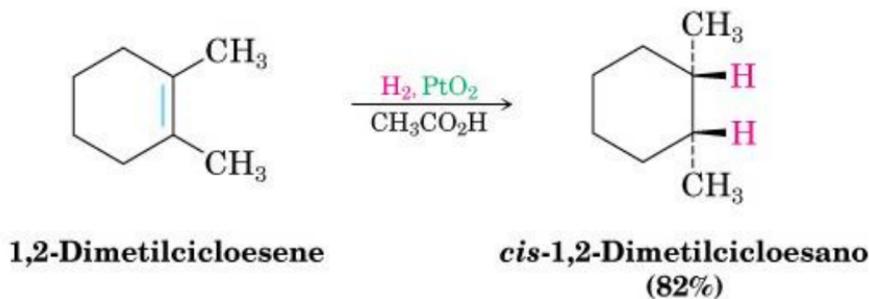
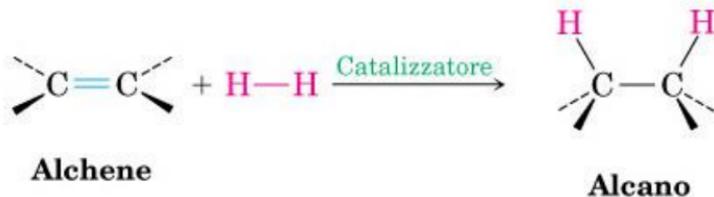


Basso livello  
di ossidazione

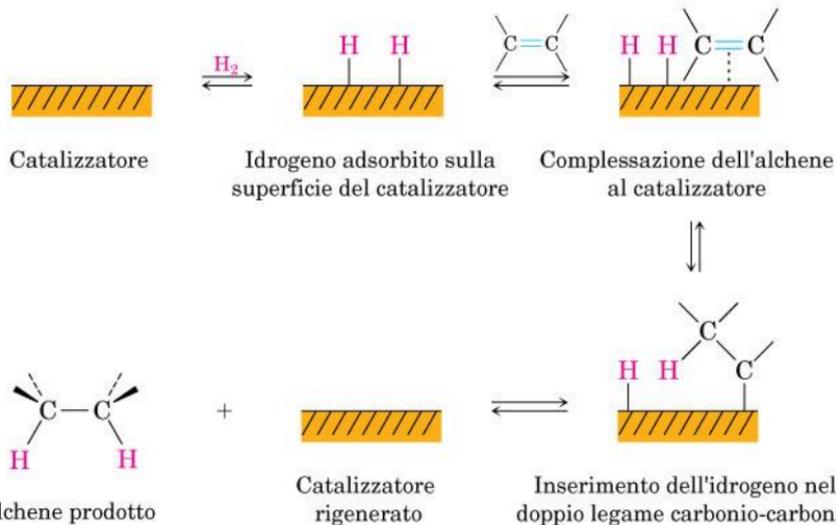


Alto livello  
di ossidazione

# Idrogenazione/riduzione catalitica

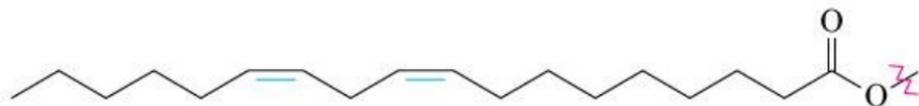


# Il ruolo del catalizzatore (non viene descritto il meccanismo)

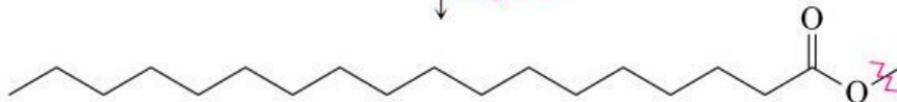
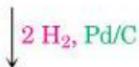


**FIGURA 7.9** Meccanismo di idrogenazione degli alcheni. La reazione avviene con stereochimica sin sulla superficie delle particelle insolubili di catalizzatore.

# Importanza industriale dell'idrogenazione catalitica (processo ormai abbandonato)

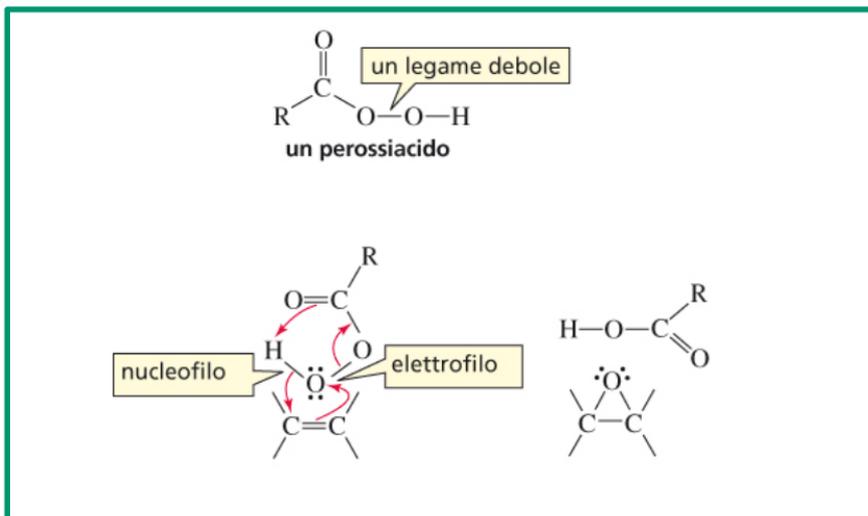
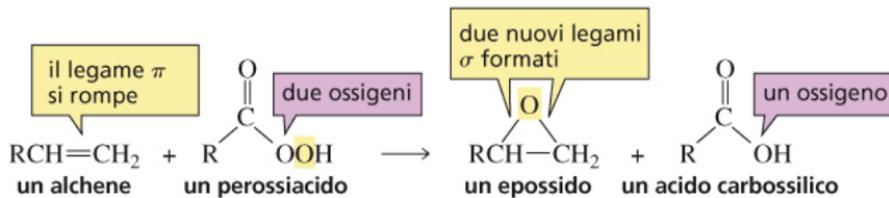


**Estere dell'acido linoleico (un costituente dell'olio vegetale)**

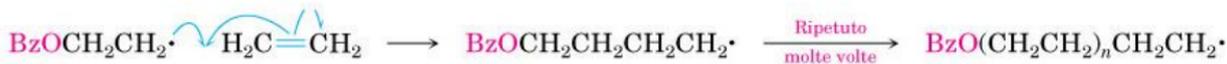
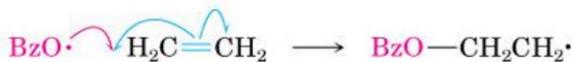
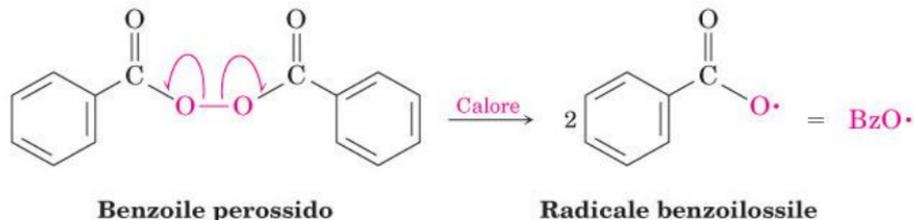


**Estere dell'acido stearico**

# Ossidazione di alcheni ad epossidi



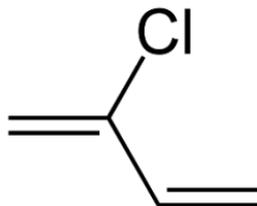
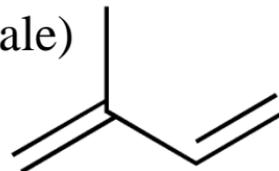
# Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri: polimerizzazione radicalica (polietilene)





# Altri monomeri per la produzione di polimeri

Isoprene (naturale)



2-cloro-1,3-butadiene

Neoprene  
(derivato dal petrolio)

