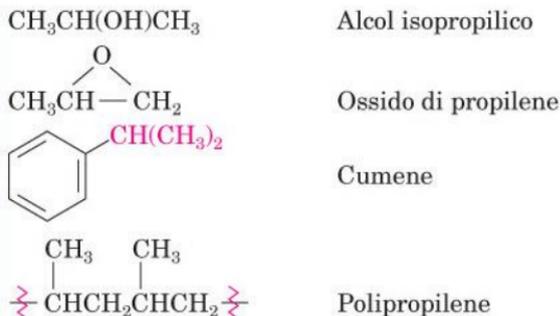
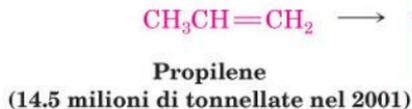
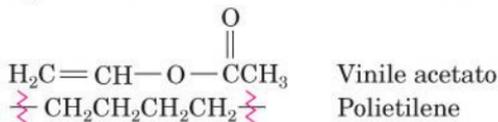
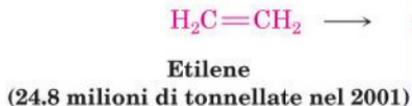


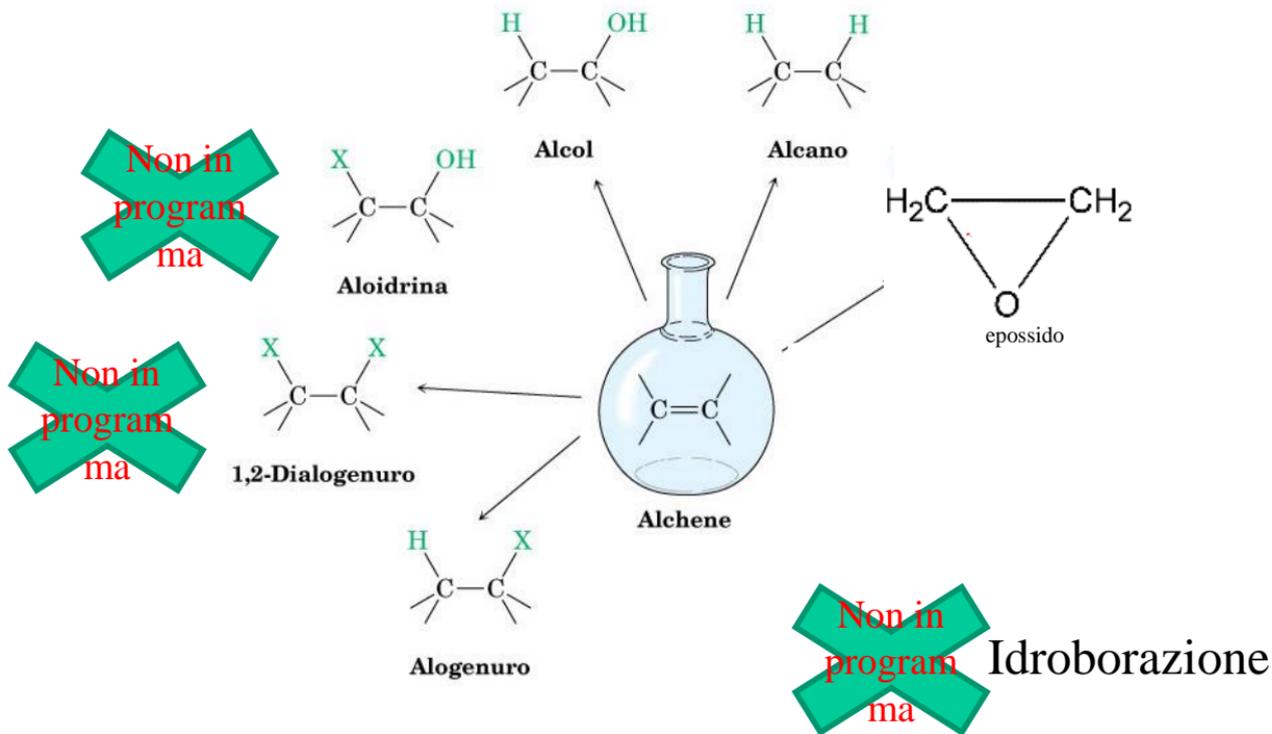
Reattività degli alcheni

Reattività degli alcheni

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

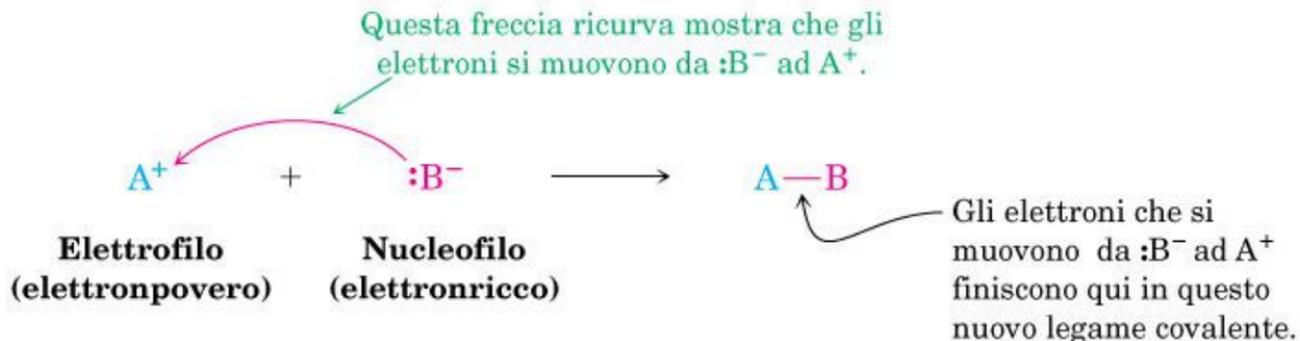


Reattività degli alcheni

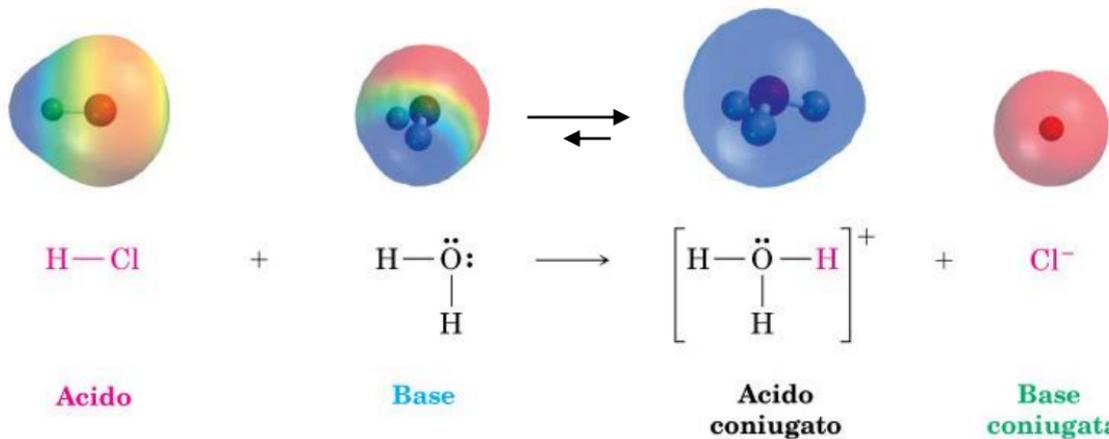


Reazioni polari: cosa le promuove? Perché studiamo il loro meccanismo?

Una generica reazione polare:



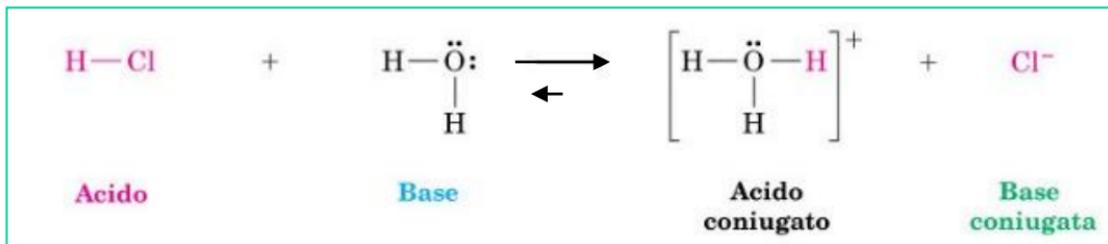
Una reazione acido-base



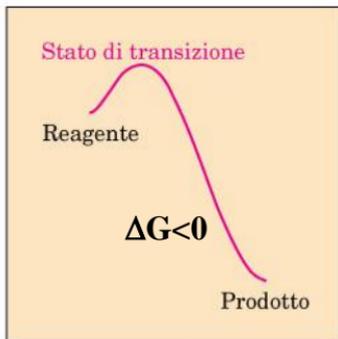
Termodinamica → equilibrio chimico

- La reazione avviene spontaneamente?

- A quale conversione si raggiunge l'equilibrio?



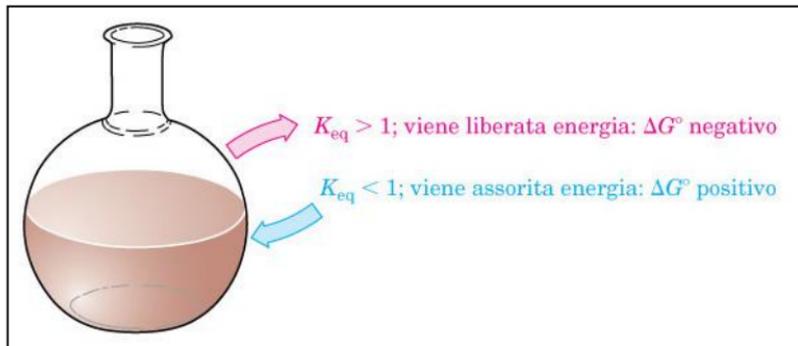
Energia ↑



Avanzamento della reazione →

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]}$$

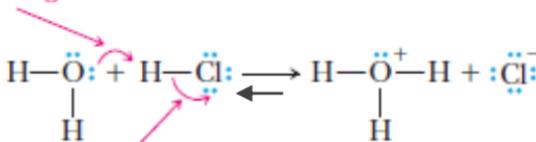
**alta conversione:
prodotti più stabili
dei reattivi**



Cinetica \longrightarrow velocità di reazione

-Con quale velocità si raggiunge l'equilibrio?

Lo spostamento di questa coppia di elettroni forma un nuovo legame O—H



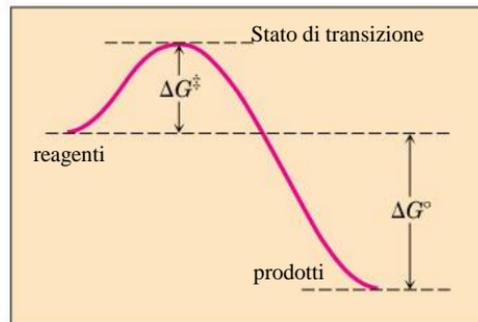
Lo spostamento di questa coppia di elettroni causa la rottura di un legame H—Cl

Meccanismo di reazione

Lo **stato di transizione** corrisponde al punto di massima energia nel corso della trasformazione.

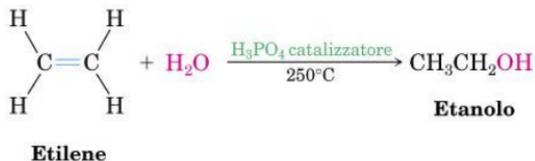
Lo stato di transizione è «uno stato» caratterizzato da legami parzialmente rotti ed altri parzialmente formati

Energia \uparrow



Avanzamento della reazione \longrightarrow

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



Idratazione acido catalizzata



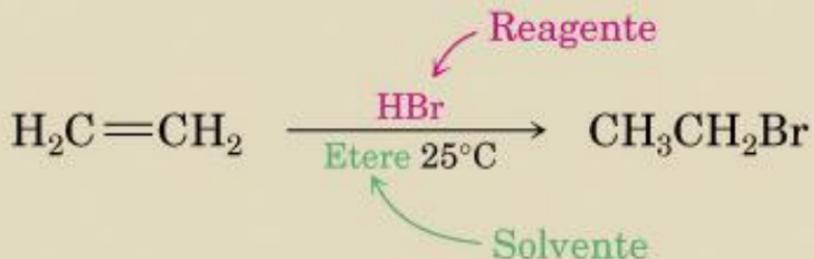
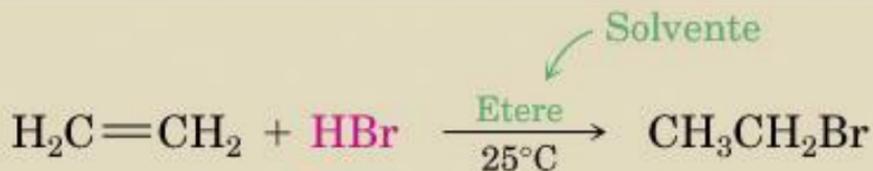
Elettrofili



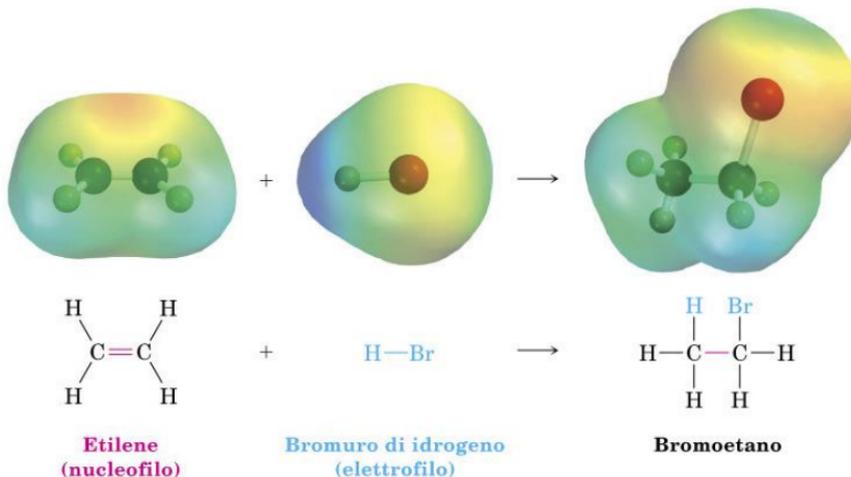
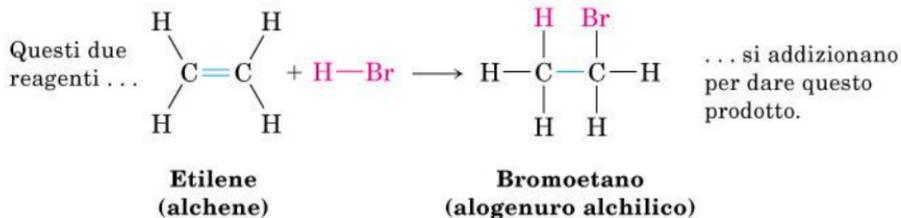
Addizione di acidi alogenidrici



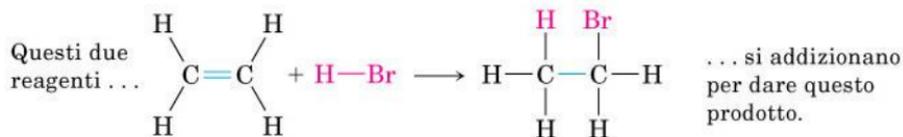
Addizione di acidi alogenidrici agli alcheni: Come va riportata la reazione



Il meccanismo delle reazioni di addizione di elettrofili agli alcheni

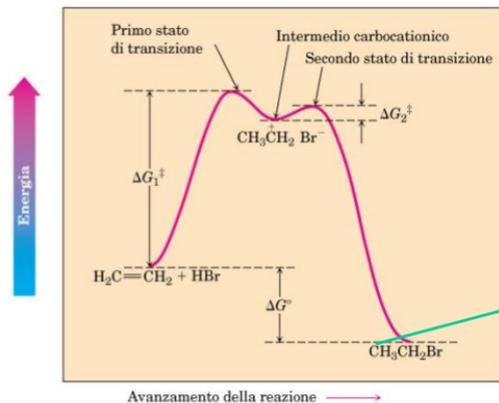


La reazione è a 2 stadi ed è favorita termodinamicamente perchè si forma un prodotto più stabile



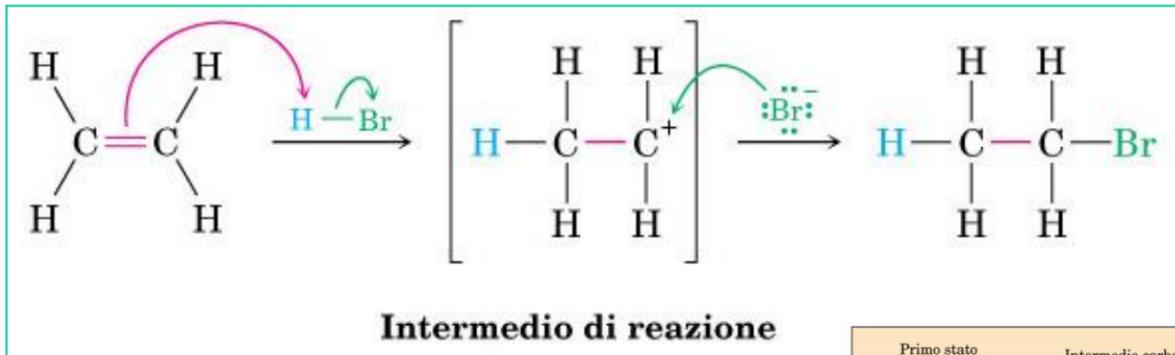
Etilene
(alchene)

Bromoetano
(alogenuro alchilico)

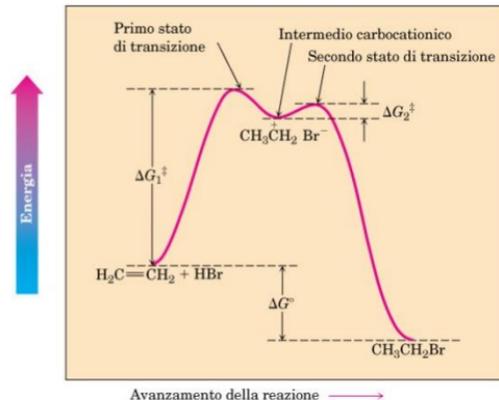


Solo legami
sigma, più
forti

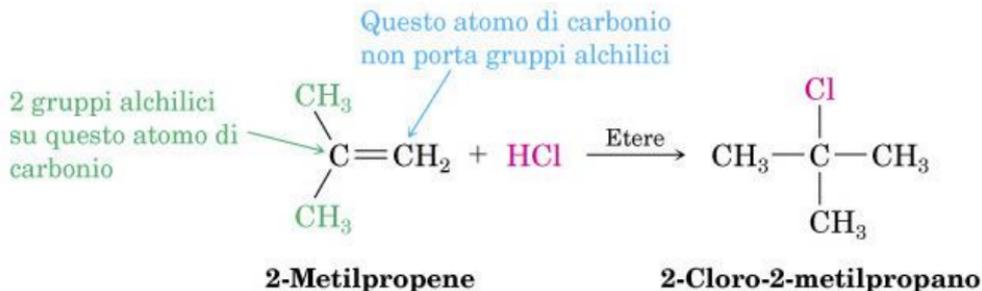
Se voglio invece comprendere la cinetica/velocità della reazione devo studiare il meccanismo della reazione: come si rompono e formano i legami



Il meccanismo della reazione e il diagramma di energia

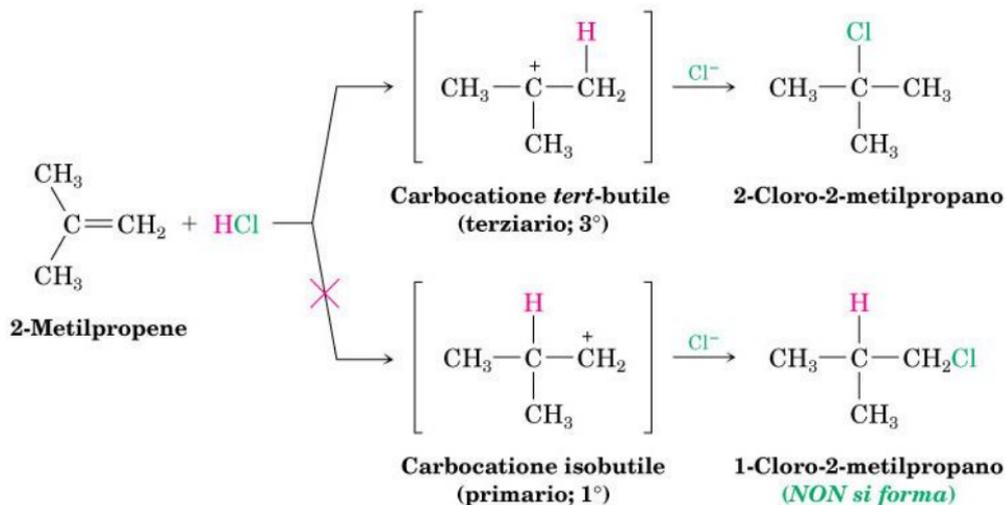


Cosa avviene se ci sono più percorsi sintetici possibili?



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

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*

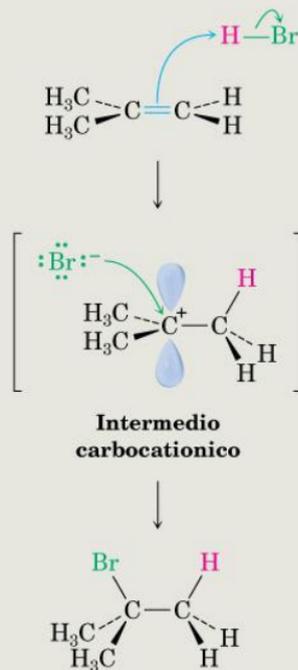
FIGURA 6.7 MECCANISMO: Addizione elettrofila di HBr al 2-metilpropene. La reazione avviene in due stadi e comporta la formazione di un carbocatione intermedio.

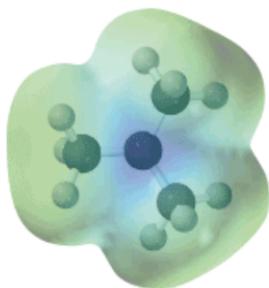
Questo intermedio carbocationico terziario si forma più velocemente: il carbonio è più sostituito, quindi il carbocatione è più stabile

© 1984 John McMurry

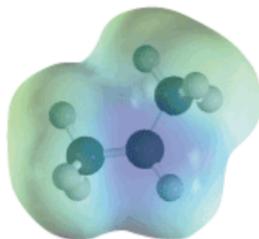
L'elettrofilo HBr viene attaccato dagli elettroni π del doppio legame, con conseguente formazione di un nuovo legame σ C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica + ed un orbitale p vacante.

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

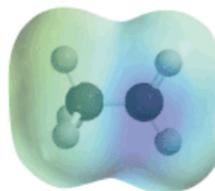




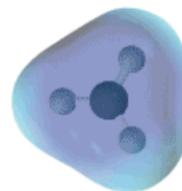
mappa del potenziale
elettrostatico del
catione *terz*-butilico



mappa del potenziale
elettrostatico del catione
isopropilico



mappa del potenziale
elettrostatico del
catione etilico

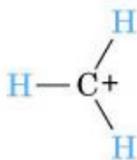


mappa del potenziale
elettrostatico del
catione metilico

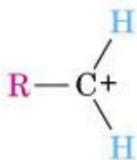
Dimostrazione che il catione *terz*-butilico è più stabile: la carica positiva è distribuita su un volume maggiore.

I gruppi alchilici stabilizzano il catione.

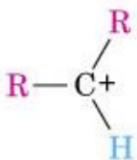
La carica positiva dell'intermedio CARBOCATIONICO viene stabilizzata da gruppi alchilici



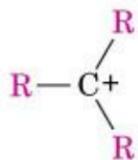
Metilico



Primario (1°)



Secondario (2°)



Terziario (3°)

Meno stabile

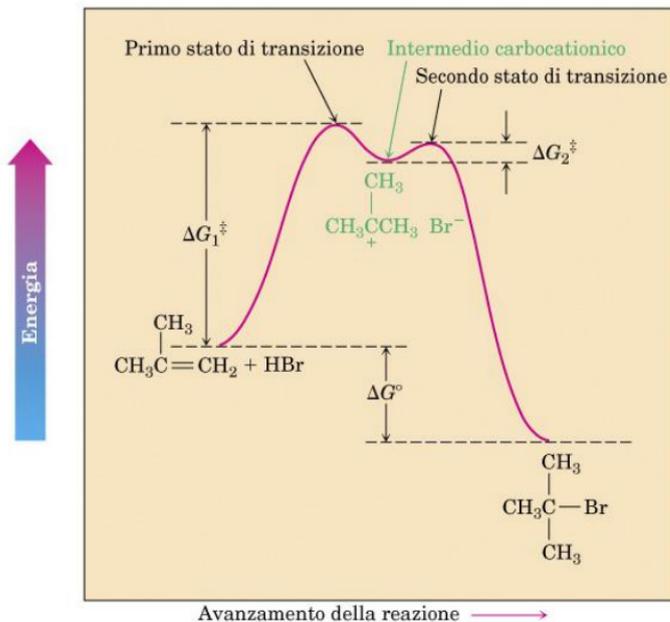
Stabilità

Più stabile

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

Dei 2 possibili intermedi carbocationici quello **più stabile** 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.

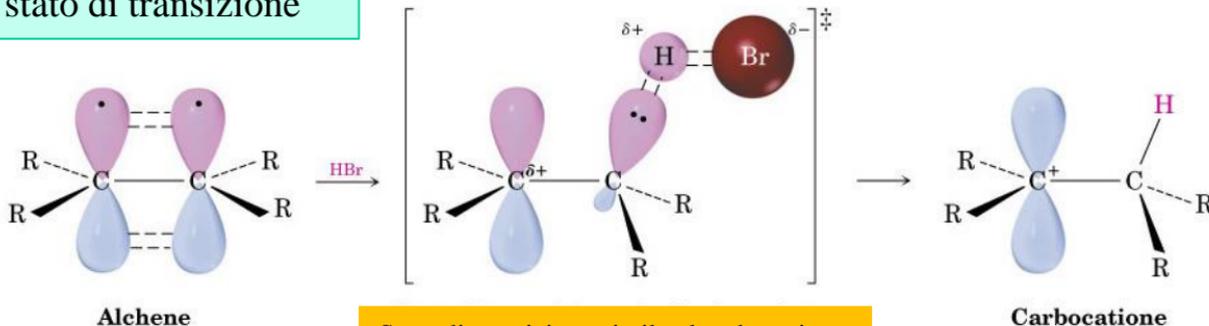


Lo stato di transizione non è una specie chimica studiabile direttamente.

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

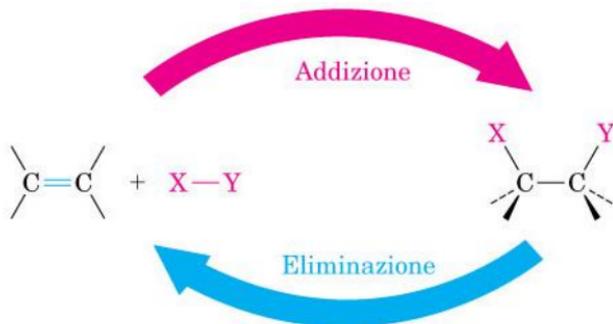
Si forma più velocemente il carbocatione più stabile, a più bassa energia

A minore energia di attivazione corrisponde maggiore velocità



Stato di transizione simile al carbocatione

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

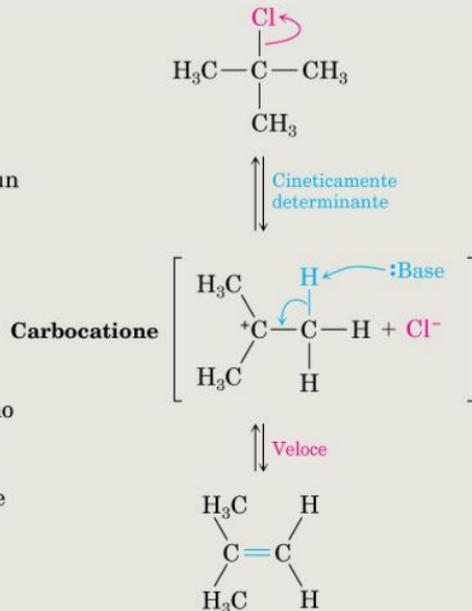
FIGURA 11.21 MECCANISMO:
La reazione E1. Sono implicati due stadi, il primo dei quali è lo stadio che determina la velocità; è presente un carbocatione intermedio.

E1

si forma un carbocatione

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

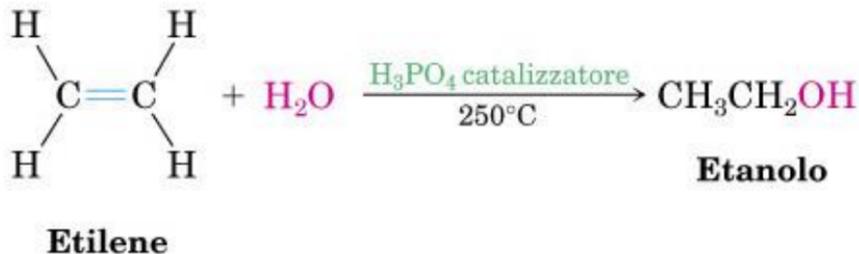
La perdita di un H⁺ adiacente in uno stadio veloce porta all'alchene neutro. La coppia di elettroni del legame C—H va a formare il legame π dell'alchene.



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

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

Idratazione acido catalizzata di alcheni: sintesi di alcoli



Elettrofilo: H_3O^+

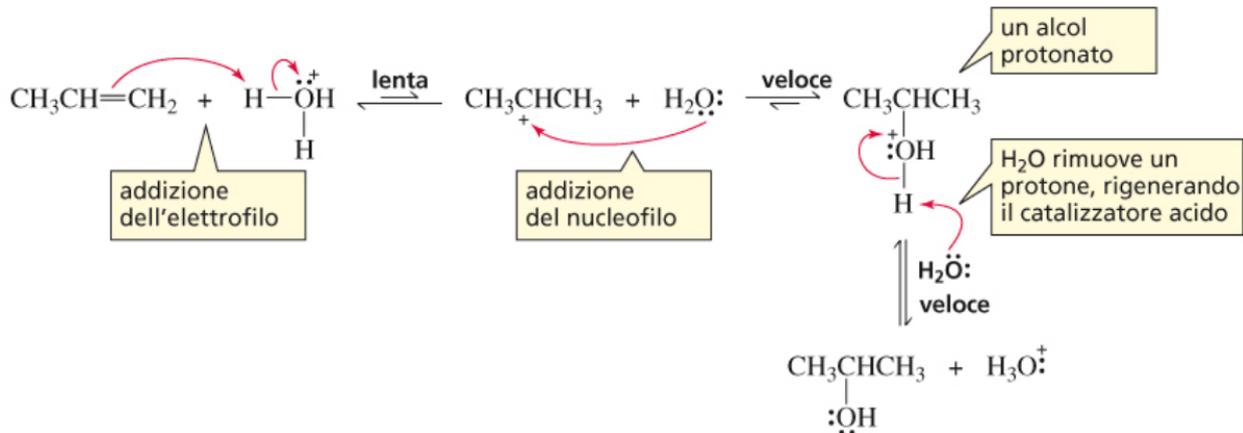
Il meccanismo



pKa= -5.2

ione idronio

pKa= -1.74



Riduzione di alcheni

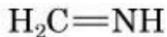
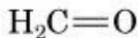
- Gli atomi di C nei doppi legami degli alcheni sono più ossidati rispetto ai C degli alcani

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

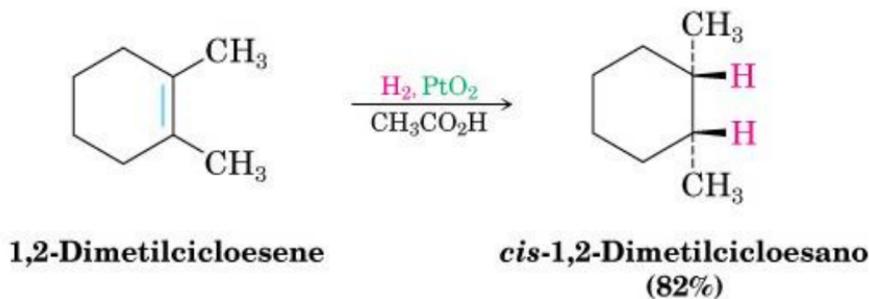
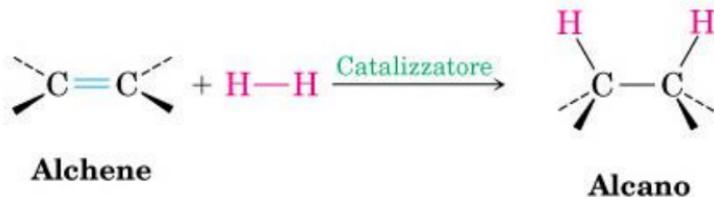


Basso livello
di ossidazione



Alto livello
di ossidazione

Idrogenazione/riduzione catalitica



Il ruolo del catalizzatore (non viene descritto il meccanismo)

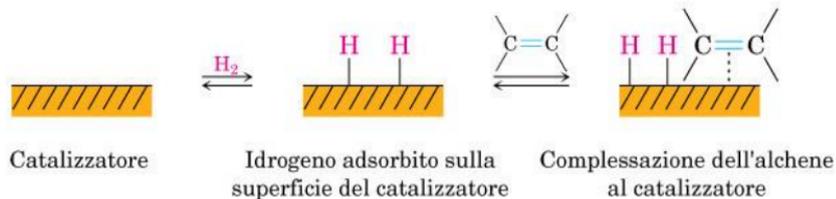
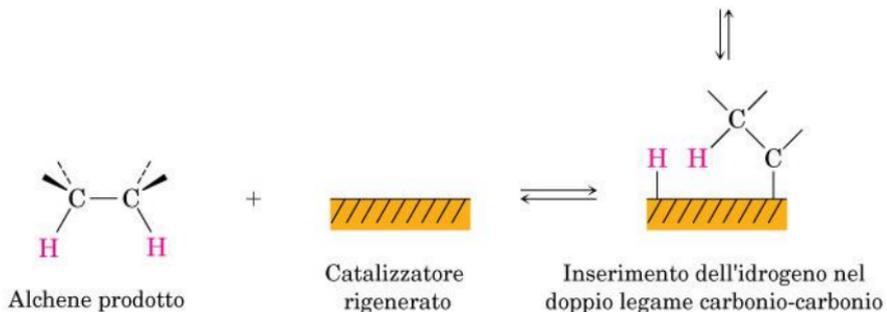
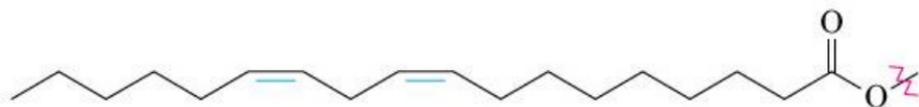


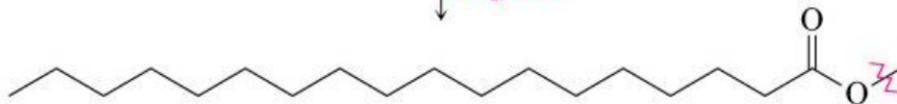
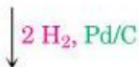
FIGURA 7.9 Meccanismo di idrogenazione degli alcheni. La reazione avviene con stereochimica sin sulla superficie delle particelle insolubili di catalizzatore.



Importanza industriale dell'idrogenazione catalitica (processo ormai abbandonato)

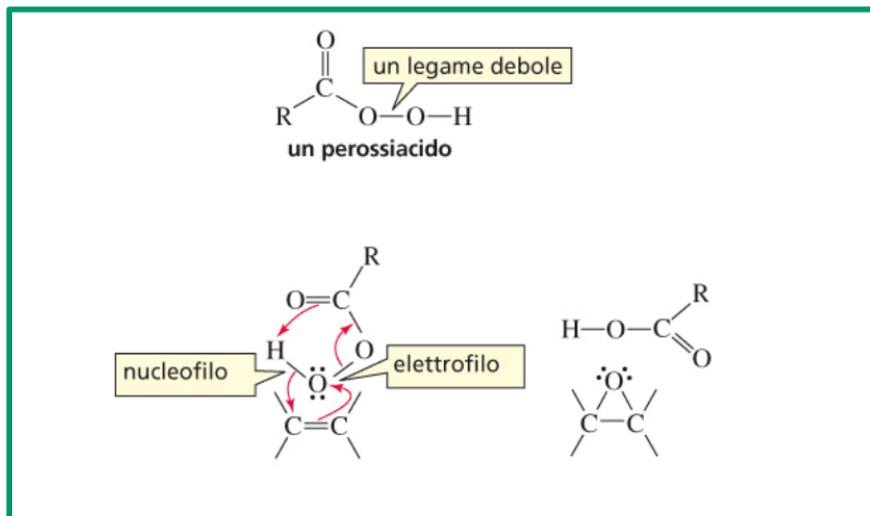
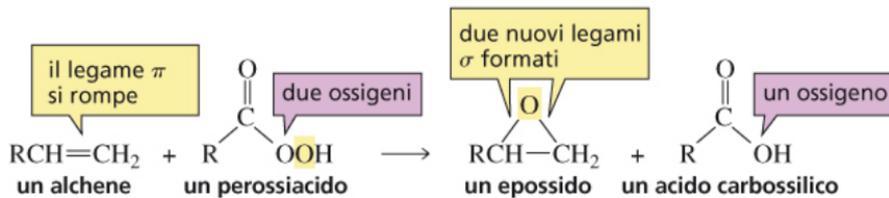


Estere dell'acido linoleico (un costituente dell'olio vegetale)

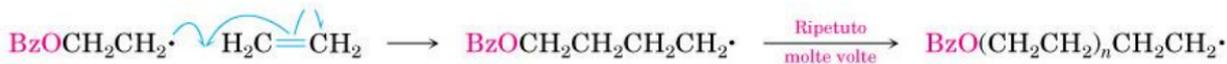
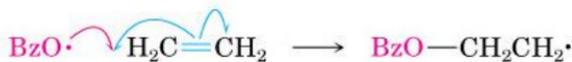
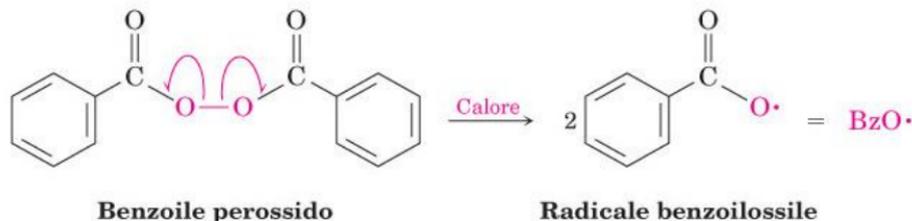


Estere dell'acido stearico

Ossidazione di alcheni ad epossidi

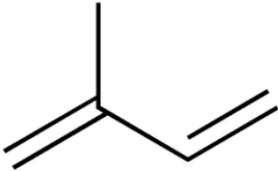


Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri: polimerizzazione radicalica (polietilene)

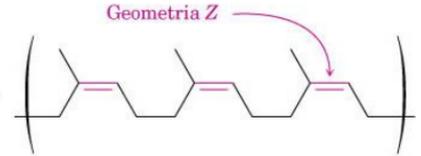


Altri monomeri per la produzione di polimeri

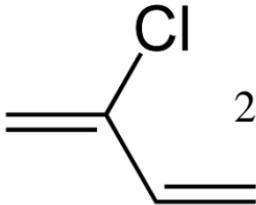
Isoprene (naturale)



Unità di isoprene



Un segmento di gomma naturale



2-cloro-1,3-butadiene

Neoprene
(derivato dal petrolio)

