

Reattività degli alcheni

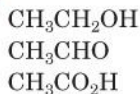
Reattività degli alcheni

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



Etilene

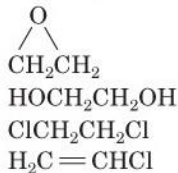
(24.8 milioni di tonnellate nel 2001)



Etanolo

Acetaldeide

Acido acetico

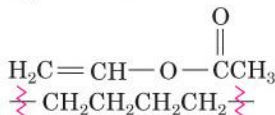


Ossido di etilene

Glicole etilenico

Etilene dicloruro

Vinile cloruro



Vinile acetato

Polietilene

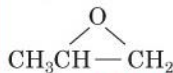


Propilene

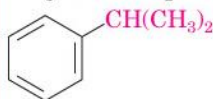
(14.5 milioni di tonnellate nel 2001)



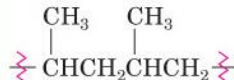
Alcol isopropilico



Ossido di propilene

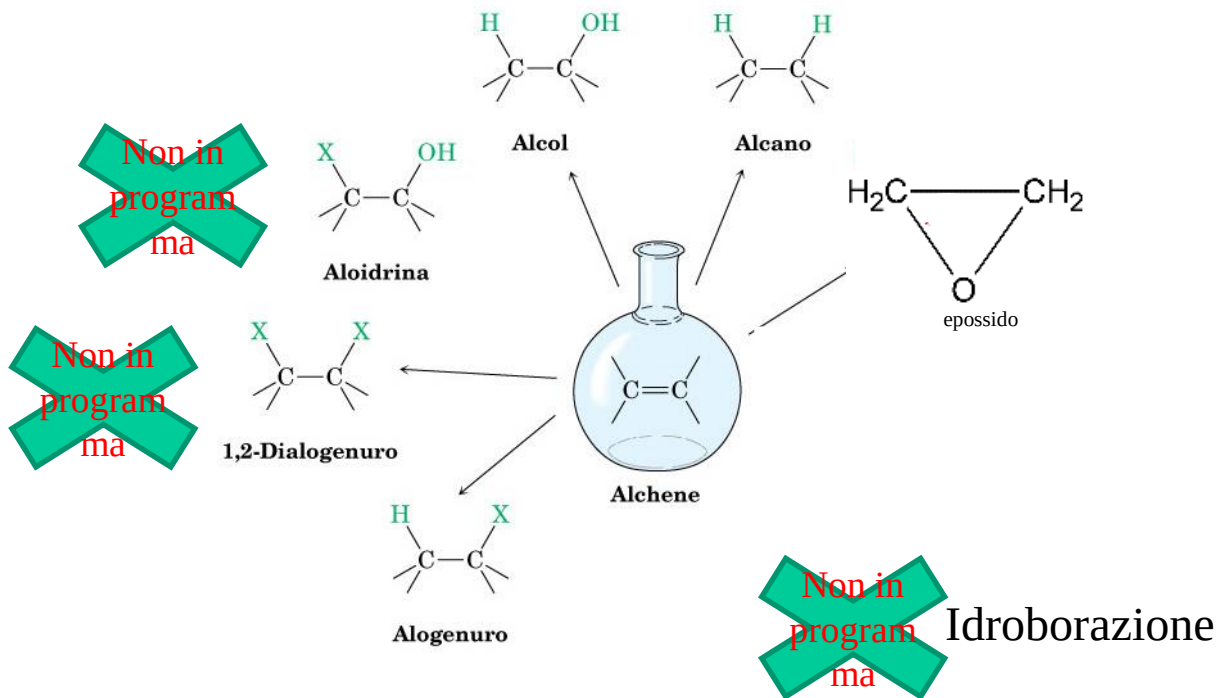


Cumene



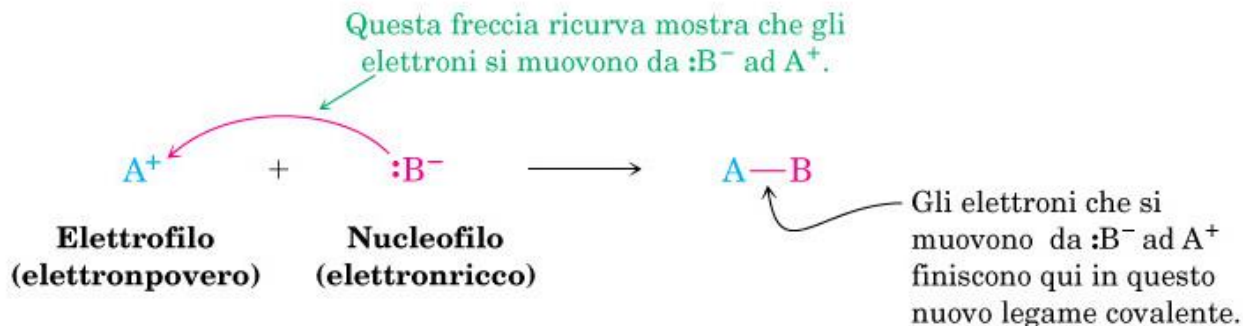
Polipropilene

Reattività degli alcheni

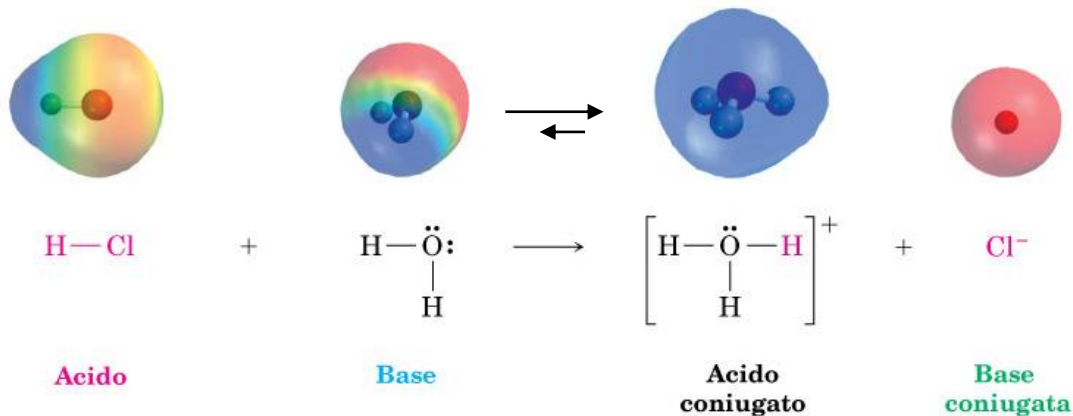


Reazioni polari: cosa le promuove? Perché studiamo il loro meccanismo?

Una generica reazione polare:



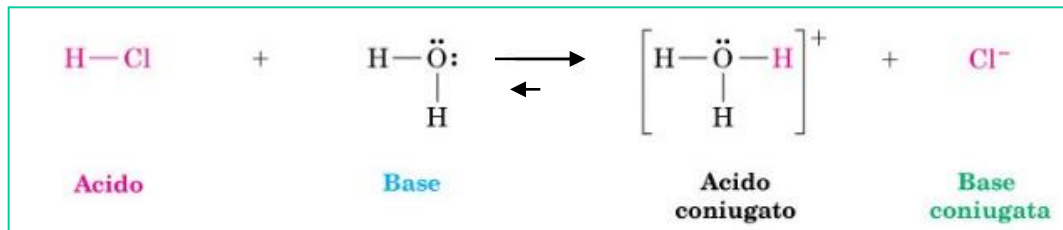
Una reazione acido-base



Termodinamica → equilibrio chimico

- La reazione avviene spontaneamente?

- A quale conversione si raggiunge l'equilibrio?

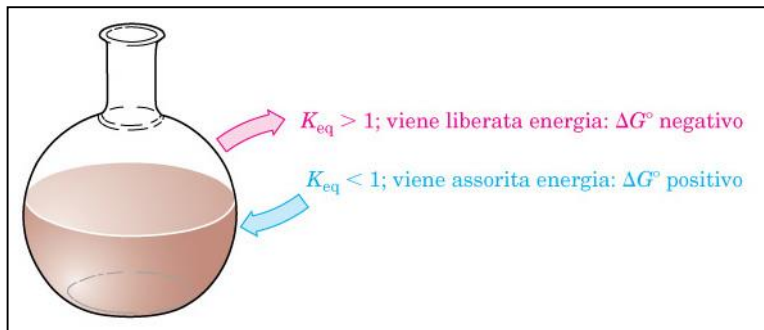


Energia ↑



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

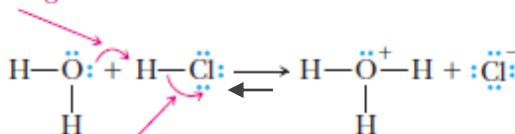
**alta conversione:
prodotti più stabili
dei reattivi**



Cinetica → velocità di reazione

-Con quale velocità si raggiunge l'equilibrio?

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

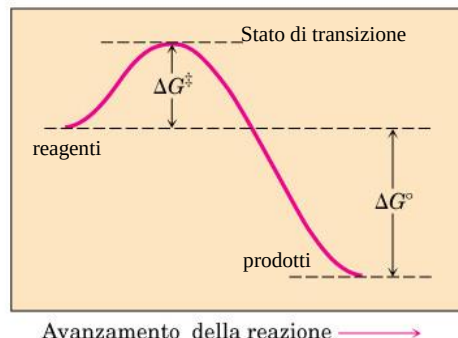


Lo spostamento di questa coppia di elettroni
causa la rottura di un legame H—Cl

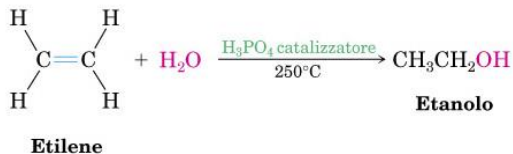
**Meccanismo di
reazione**

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



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



Idratazione acido catalizzata



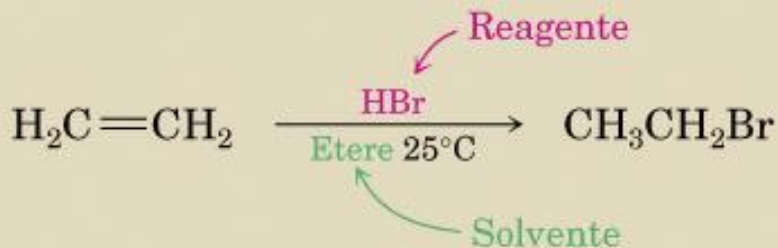
Elettrofili



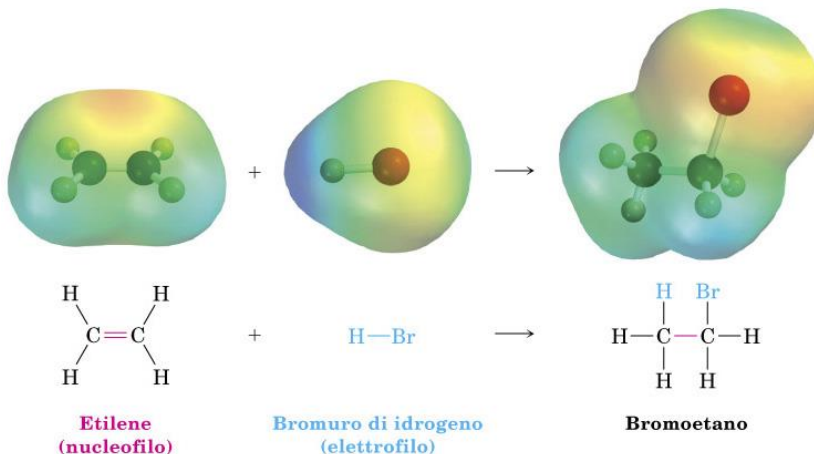
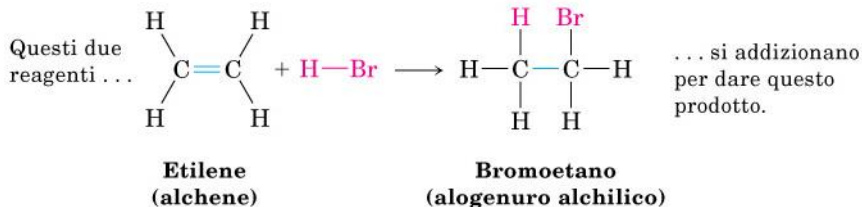
Addizione di acidi alogenidrici



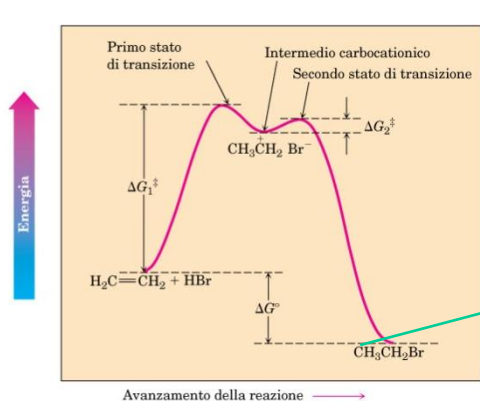
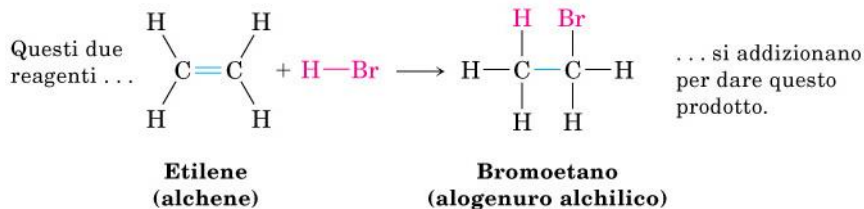
Addizione di acidi alogenidrici agli alcheni: Come va riportata la reazione



Il meccanismo delle reazioni di addizione di elettrofili agli alcheni

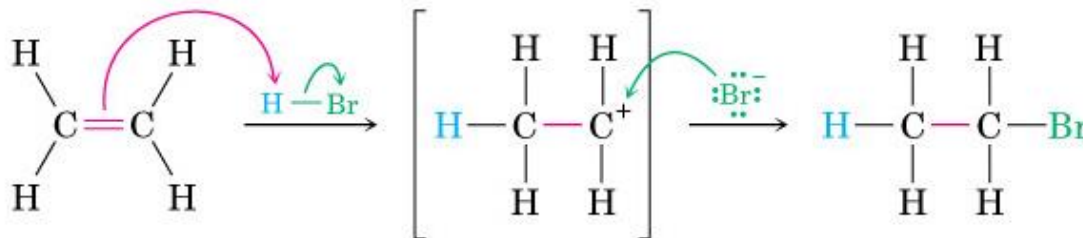


La reazione è a 2 stadi ed è favorita termodinamicamente perchè si forma un prodotto più stabile



Solo legami
sigma, più
forti

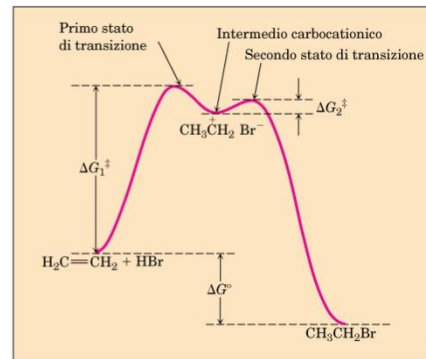
Se voglio invece comprendere la cinetica/velocità della reazione devo studiare il meccanismo della reazione: come si rompono e formano i legami



Intermedio di reazione

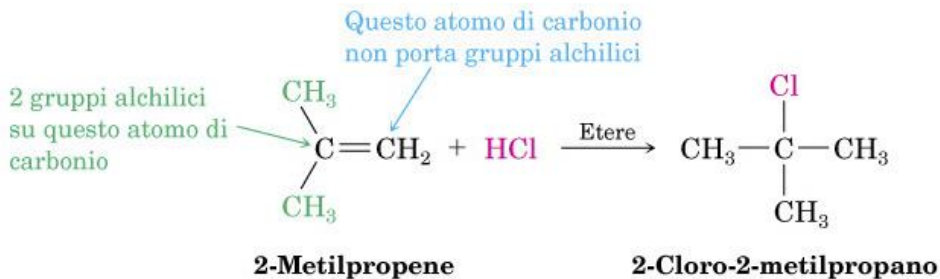
Il meccanismo della reazione e il diagramma di energia

Energia



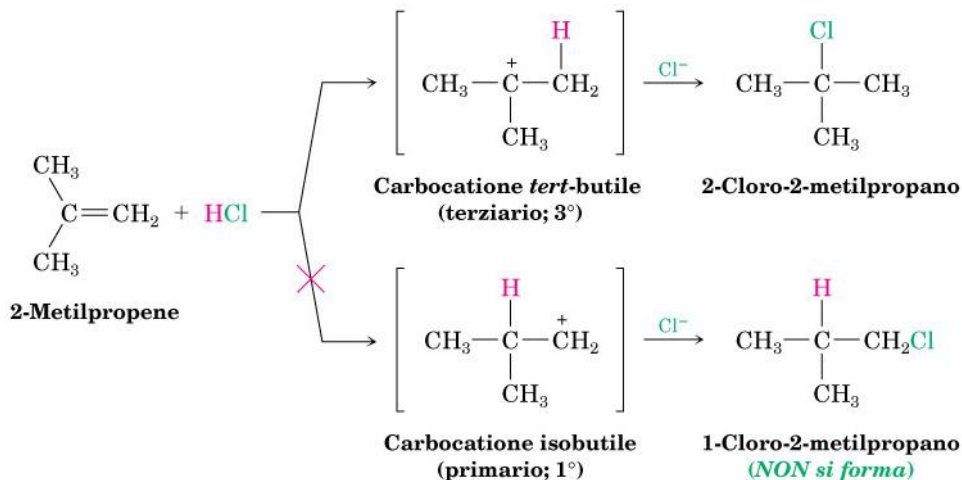
Avanzamento della reazione $\longrightarrow$

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



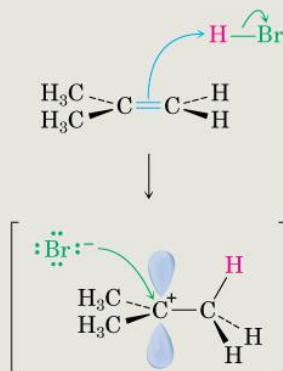
regola di Markovnikov

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.

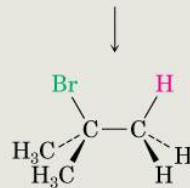
Questo intermedio carbocationico terziario si forma più velocemente: il carbonio è più sostituito, quindi il carbocatione è più stabile

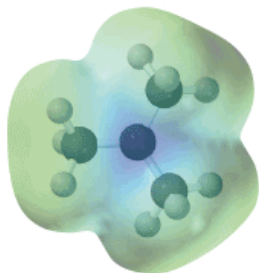
L'elettrofilo HBr viene attaccato dagli elettroni π del doppio legame, con conseguente formazione di un nuovo legame σ C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica $+$ ed un orbitale p vacante.



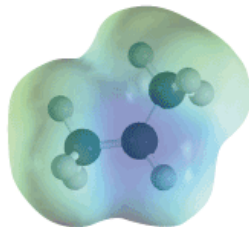
Intermedio carbocationico

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

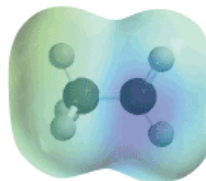




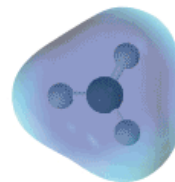
mappa del potenziale
elettrostatico del
catione *terz*-butilico



mappa del potenziale
elettrostatico del catione
isopropilico



mappa del potenziale
elettrostatico del
catione etilico

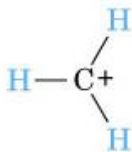


mappa del potenziale
elettrostatico del
catione metilico

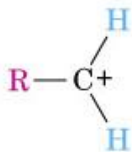
Dimostrazione che il catione *terz*-butilico è più stabile: la carica positiva è distribuita su un volume maggiore.

I gruppi alchilici stabilizzano il catione.

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



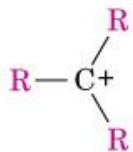
Metilico



Primario (1°)



Secondario (2°)



Terziario (3°)

Meno stabile

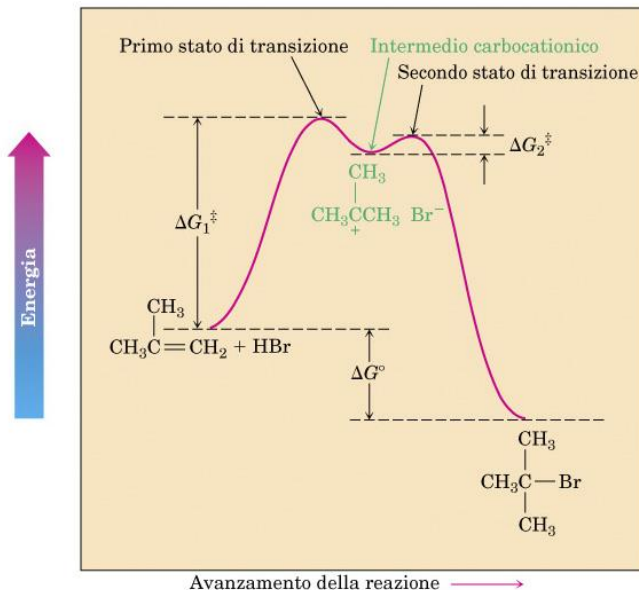
Stabilità

Più stabile

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

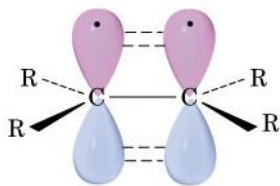
Dei 2 possibili intermedi carbocationici quello **più stabile** si forma più velocemente

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.

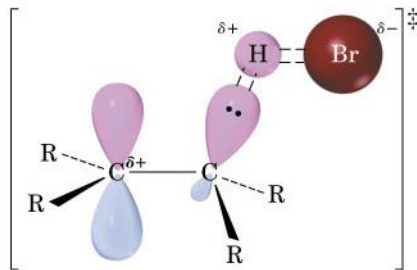


Lo stato di transizione non è una specie chimica studiabile direttamente.

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



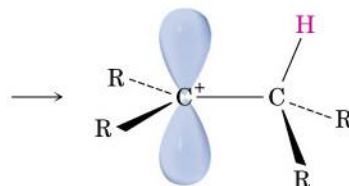
Alkene



Stato di transizione simile al carbocatione

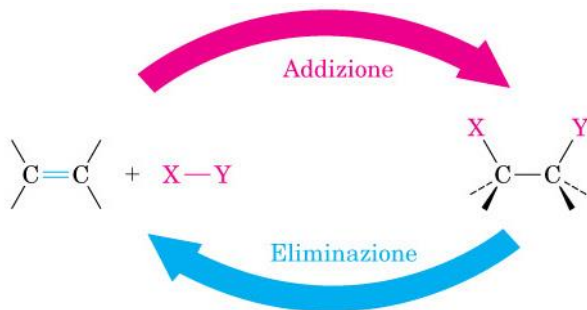
Si forma più velocemente il carbocatione più stabile, a più bassa energia

A minore energia di attivazione corrisponde maggiore velocità



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:

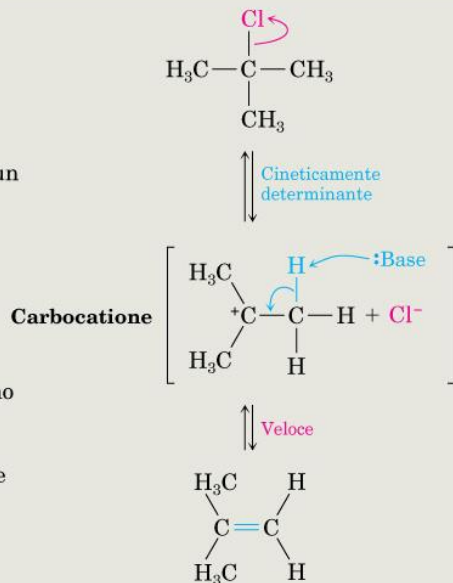
La reazione E1. Sono implicati due stadi, il primo dei quali è lo stadio che determina la velocità; è presente un carbocatione intermedio.

E1

si forma un carbocatione

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

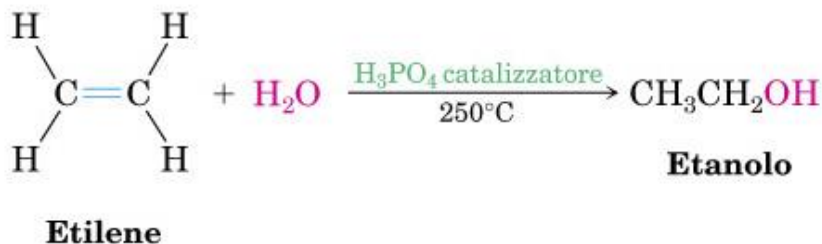
La perdita di un H^+ adiacente in uno stadio veloce porta all'alchene neutro. La coppia di elettroni del legame $\text{C}-\text{H}$ va a formare il legame π dell'alchene.



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^+

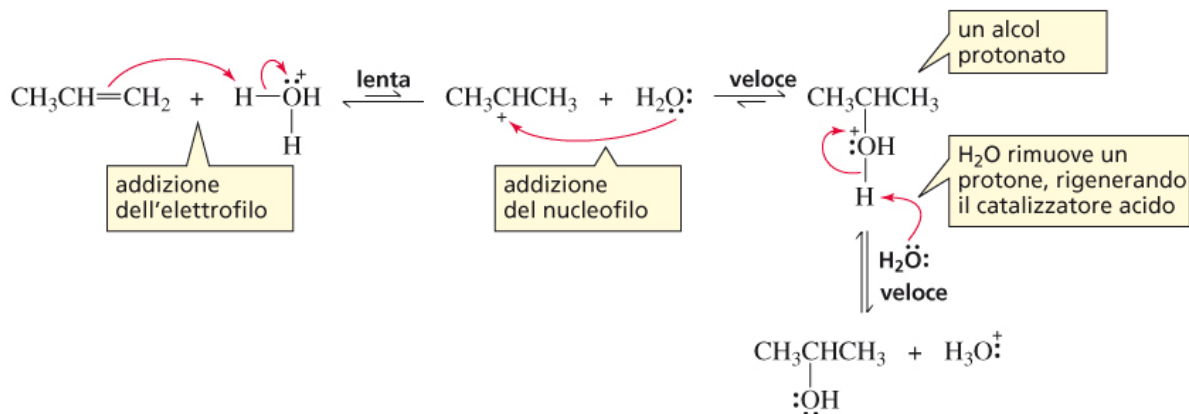
Il meccanismo



ione idronio

pKa= -5.2

pKa= -1.74



Riduzione di alcheni

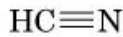
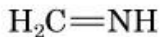
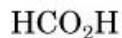
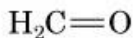
- Gli atomi di C nei doppi legami degli alcheni sono più ossidati rispetto ai C degli alcani

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

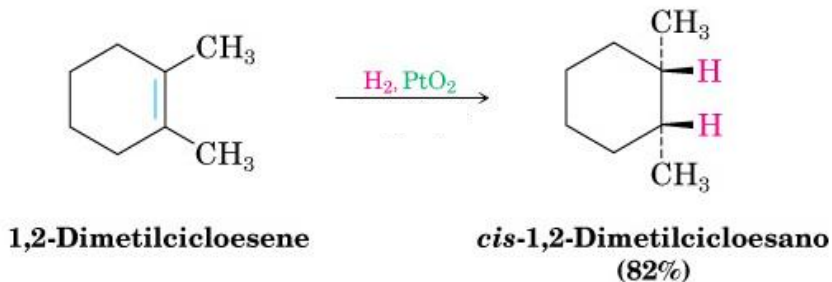
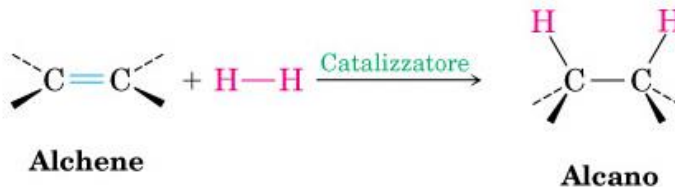


Basso livello
di ossidazione



Alto livello
di ossidazione

Idrogenazione/riduzione catalitica



Il ruolo del catalizzatore (non viene descritto il meccanismo)

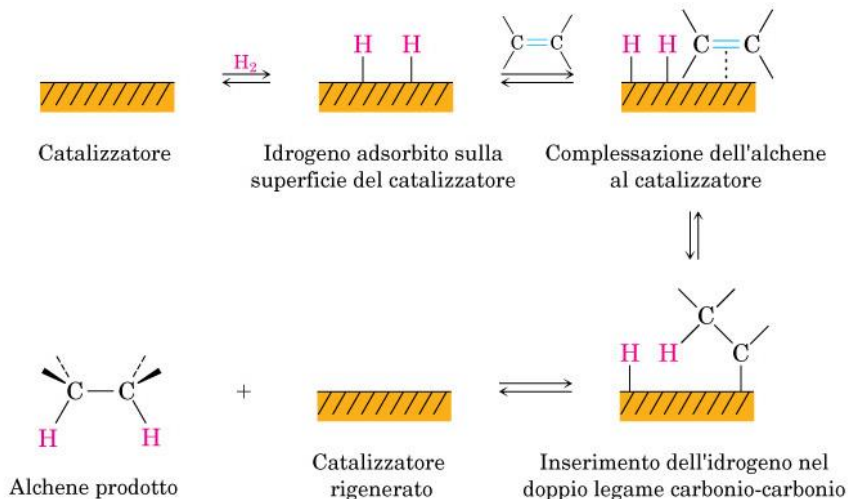
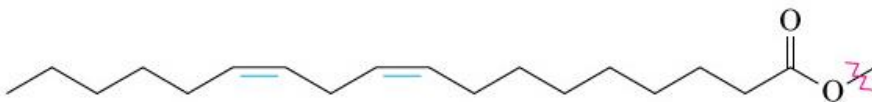
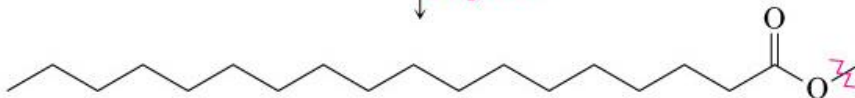
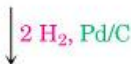


FIGURA 7.9 Meccanismo di idrogenazione degli alcheni. La reazione avviene con stereochimica sin sulla superficie delle particelle insolubili di catalizzatore.

Importanza industriale dell'idrogenazione catalitica (processo ormai abbandonato)



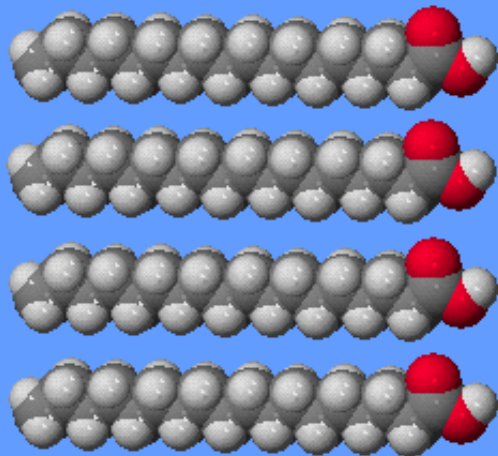
Estere dell'acido linoleico (un costituente dell'olio vegetale)



Estere dell'acido stearico

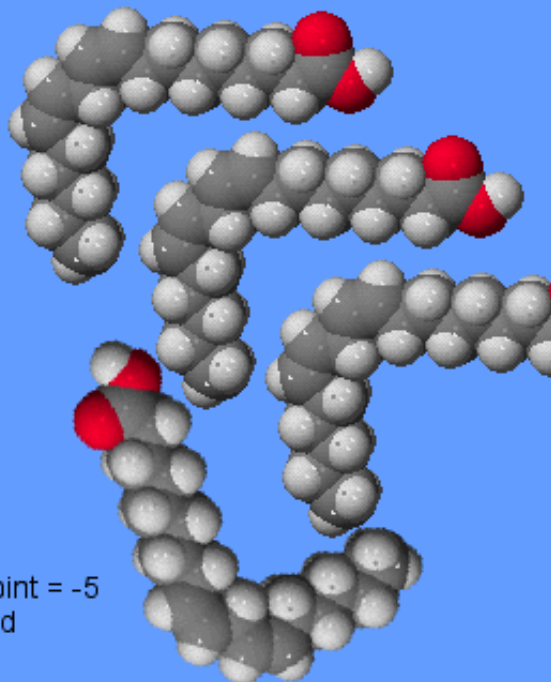
Gli acidi grassi insaturi hanno T di fusione << dei saturi a causa delle interazioni intermolecolari più deboli dovute alla loro forma

Stearic Acid



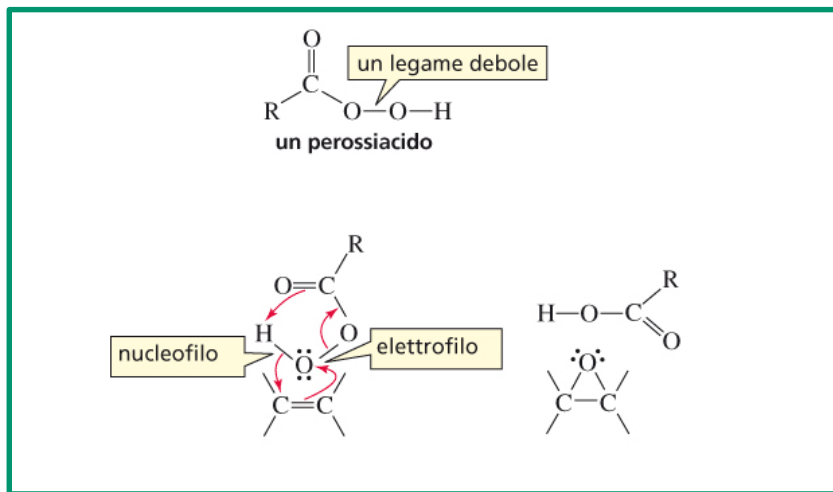
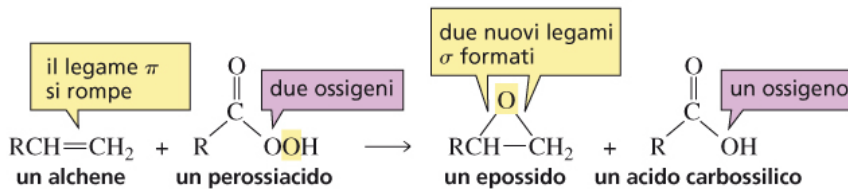
Melting Point = +70
solid

Linoleic Acid



Melting Point = -5
liquid

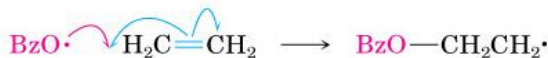
Ossidazione di alcheni ad epossidi



Questo meccanismo non è in programma

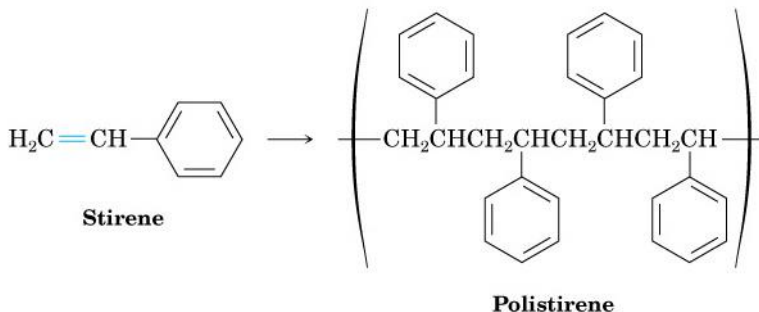
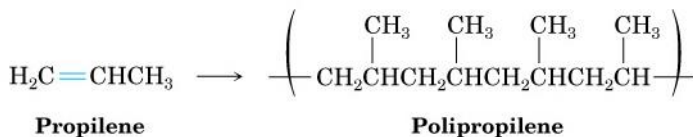
Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri: polimerizzazione radicalica (polietilene)

Iniziatore radicalico.
E' la fonte di radicali liberi necessaria per avviare la polimerizzazione delle molecole presenti nella miscela di reazione.



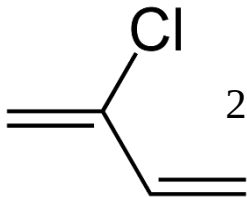
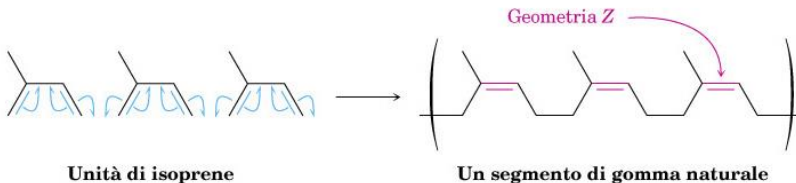
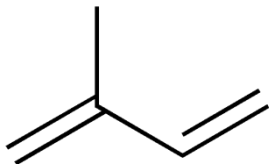
Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri sintetici: polimerizzazione radicalica

propene



Altri monomeri per la produzione di polimeri

Isoprene (naturale)



2-cloro-1,3-butadiene

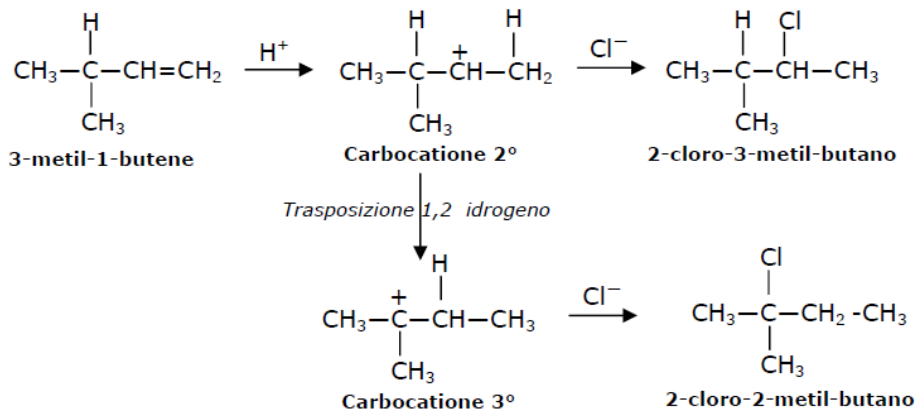
Neoprene
(derivato dal petrolio)



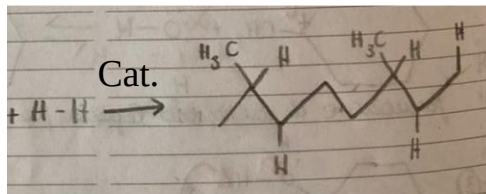
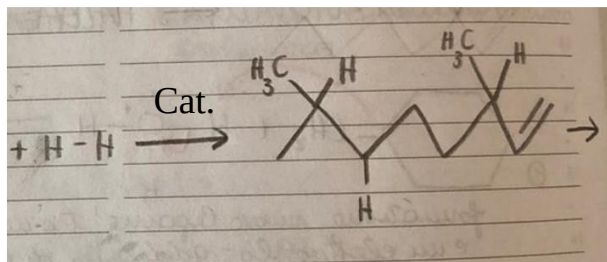
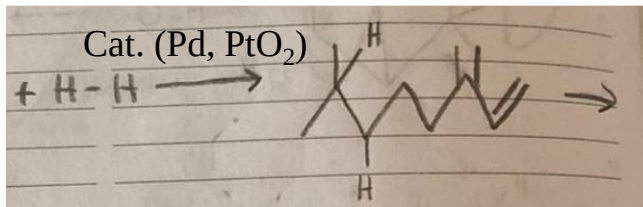
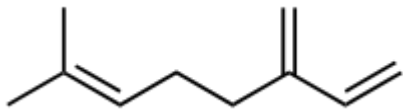
Contenuti extra programma

Trasposizione di carbocationi

Se vicino al doppio legame c'è un carbonio terziario, come nel 3-metil-1-butene, il carbocatione secondario (2°) che si forma può subire una **trasposizione 1, 2 di idrogeno** (1,2 proton shift) per trasformarsi in un carbocatione terziario (3°), più stabile del secondario. In questo caso si ottengono almeno due prodotti.

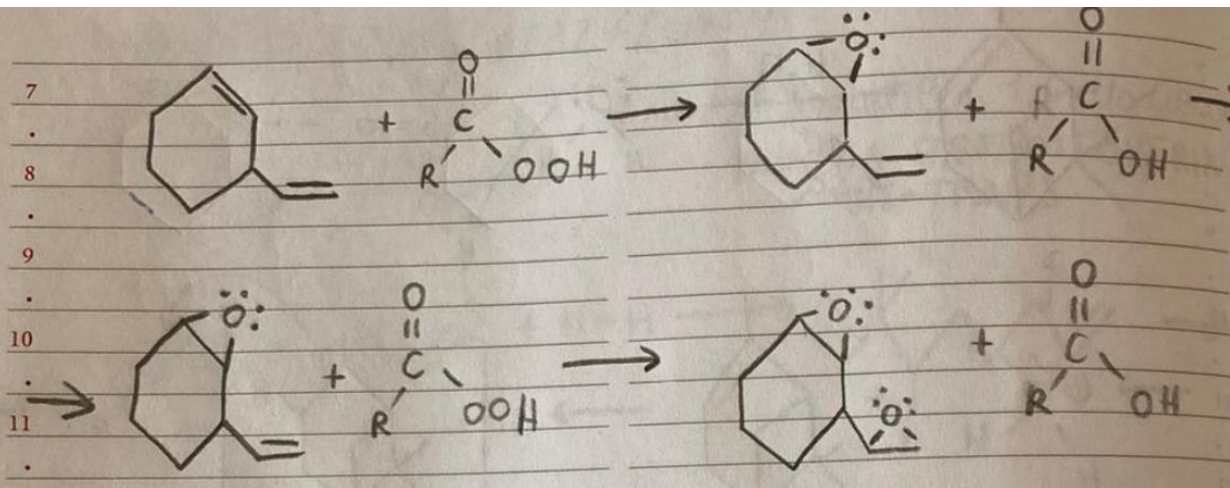
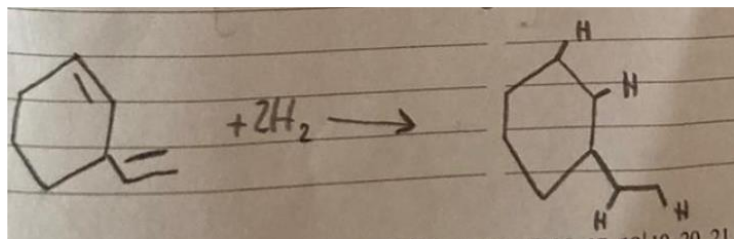


4) Analizzare la struttura del mircene qui di seguito riportata. La molecola è dotata di stereoisomeria cis-trans? Cosa si ottiene mediante idrogenazione catalitica del mircene? Scrivere la struttura ed il nome IUPAC del prodotto.

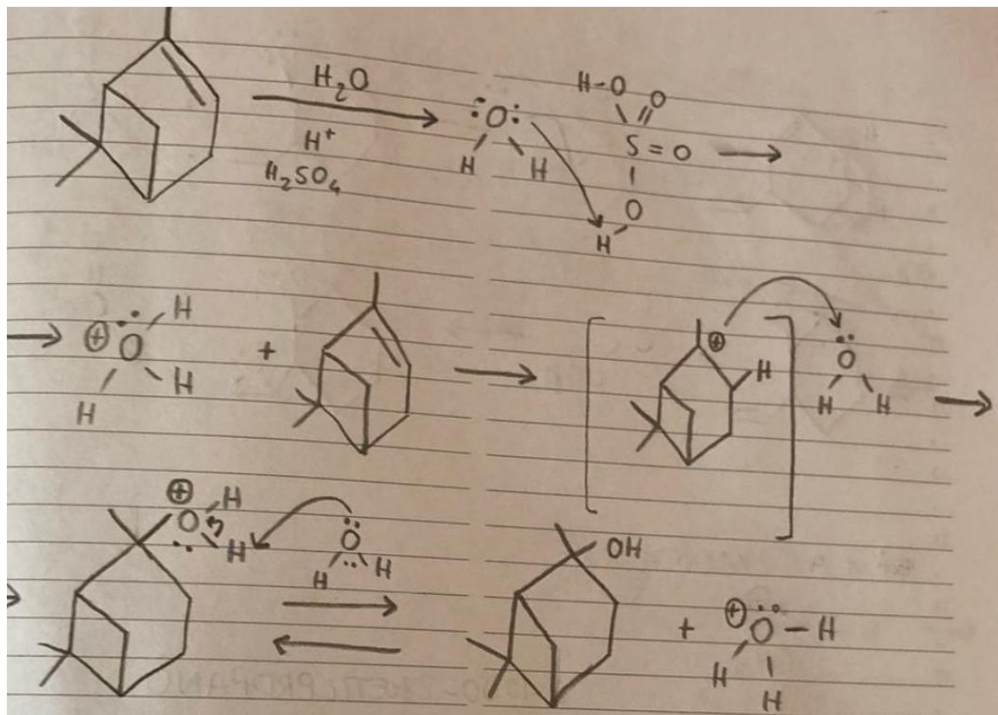
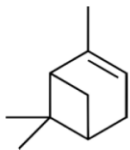


2,6-dimetilottano

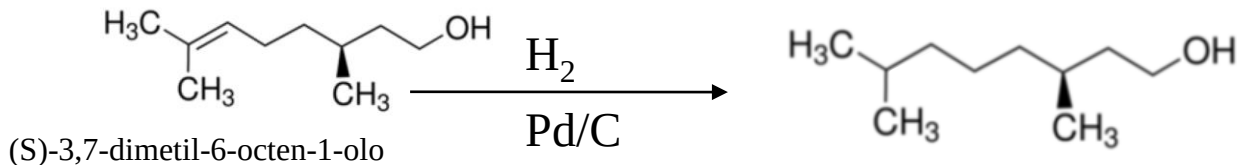
- 1) Partendo dal 3-vinilcicloesene descrivere reattivi e prodotti di una reazione di riduzione e di una reazione di ossidazione.



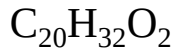
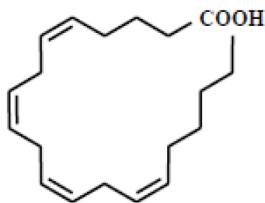
6) Descrivere la reazione ed il meccanismo di idratazione acido catalizzata del pinene (tremontina)



- 4) L' (S)-(-)-citronellolo è un terpenoide con attività microbica presente negli oli essenziali ed estratti di geranio (*pelargonium graveolens*), citronella e altre fonti vegetali.



L'acido arachidonico è un acido grasso poliinsaturo (PUFA) .

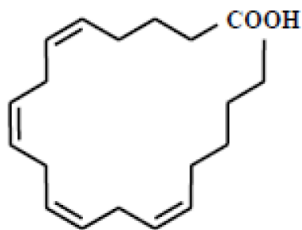


(5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-Acido Eicosatetraenoico

Assegnare la stereochimica corretta ai legami C=C presenti nei 3 composti.

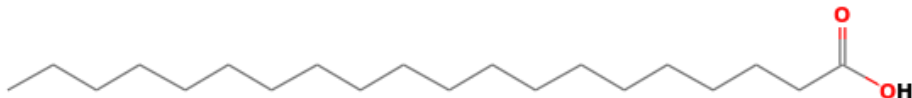
- 5) Descrivere la reazione di idrogenazione catalitica dell'acido arachidonico (idrogeno in eccesso) e del citronellolo.

L'acido arachidonico è un acido grasso poliinsaturo (PUFA) .



4 H_2

Pd/C



Acido eicosanoico