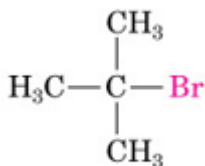


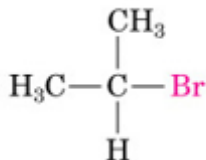
Alogenoalcani (o alogenuri alchilici

Alogenoalcani (o alogenuri alchilici)



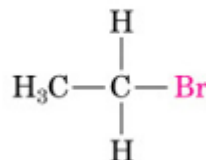
2-bromo-2-metilpropano

Terziario



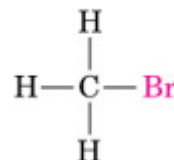
2-bromopropano

secondario



bromoetano

primario

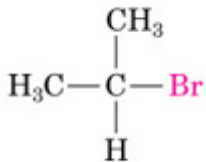


bromometano

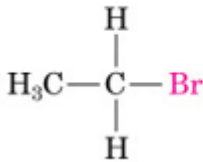
Molto importanti per la sintesi organica

Non sono rilevanti per i sistemi biologici

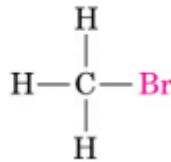
Sostituzione nucleofila alifatica (reazione polare) negli alogenoalcani non ingombrati stericamente



2-bromopropano



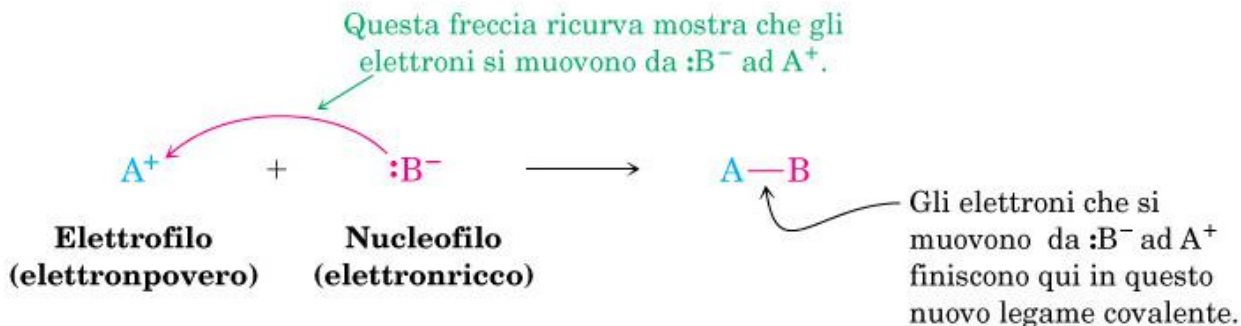
bromoetano



bromometano

Reazioni di sostituzione nucleofila alifatica bimolecolare (reazione polare):

Una generica reazione polare:



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

In molte reazioni per la sintesi delle molecole organiche la velocità delle reazioni può essere molto bassa per cui è importante comprendere i fattori che influenzano la reazione in modo da favorirla (per es. in laboratorio o in un processo industriale)

importanza della velocità (cinetica) della reazione

Esempio:

OH^- reagisce da nucleofilo

Sostituzione nucleofila alifatica sul bromometano



Nucleofilo
entrante

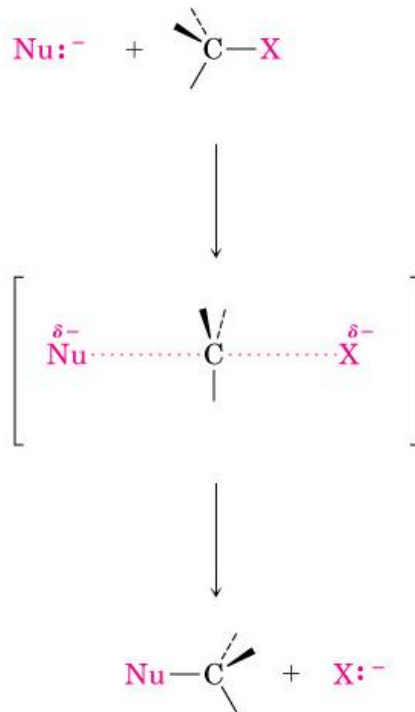
Nucleofilo
uscente.
Forma un
sale.

Il centro di reazione
elettrofilo è il C
sp³ del
bromometano

C **elettrofilo** perché legato al
bromo elettronegativo: legame
polarizzato verso il bromo

La sostituzione nucleofila alifatica bi-molecolare: S_N2

Il nucleofilo elettron-ricco
attacca un C elettrofilo
elettron-povero e si forma
**un unico stato di
transizione** al quale
partecipano tutte e 2 le
specie coinvolte nella
reazione



Esce un altro nucleofilo

Il meccanismo della sostituzione nucleofila alifatica bi-molecolare S_N2

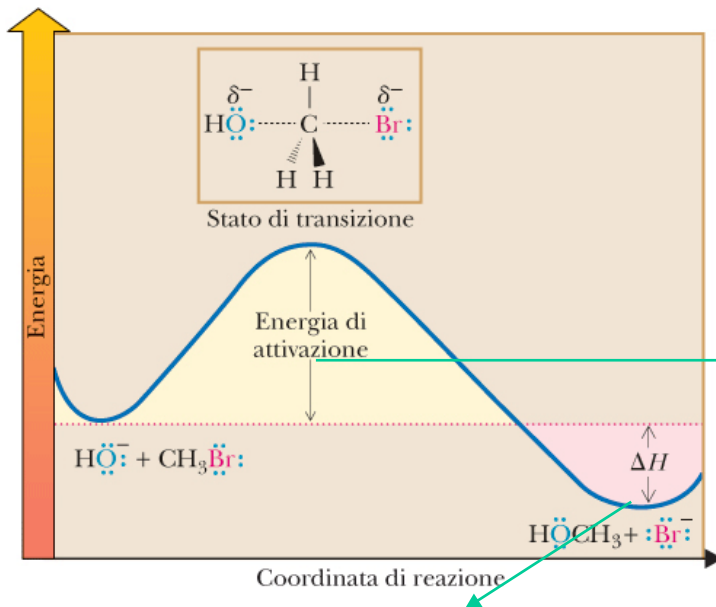


Figura 9.1

Un diagramma di energia potenziale per una reazione S_N2 . Vi è uno stato di transizione e nessun intermedio reattivo.

L'energia di attivazione mi determina la velocità

ΔH : esprime la differente stabilità di reattivi e prodotti

I principali nucleofili



ammina



Ione acetato
(uno ione
carbossilato è la
base coniugata di
un acido
carbossilico)

Ione metossido
(uno ione alcossido
è la base coniugata
di un alcol)

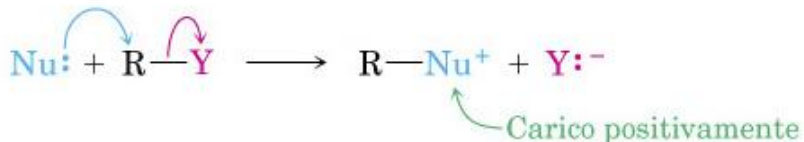
Ione cianuro
(Base
coniugata
dell'acido
cianidrico
 $pK_a = 9,21$)

Le sostituzioni nucleofile bimolecolari possono avvenire con nucleofili neutri o carichi negativamente

Nu:⁻ carico negativamente

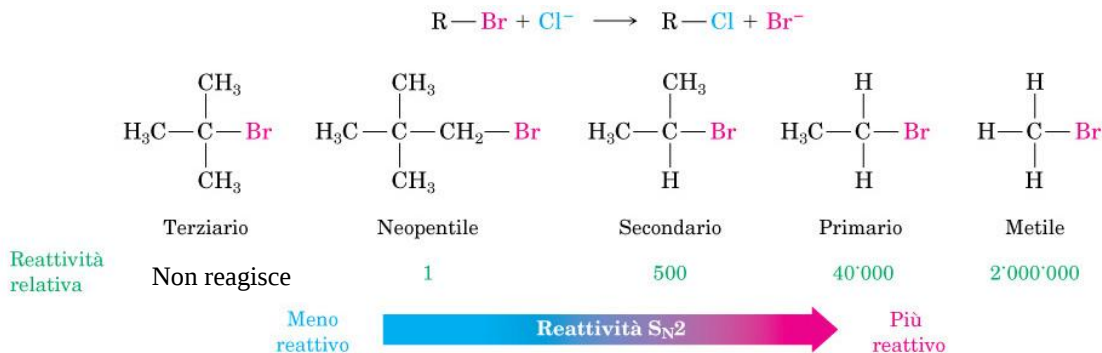


Nu: neutro



Fattori che influiscono **diminuendo** la velocità delle reazioni S_N2

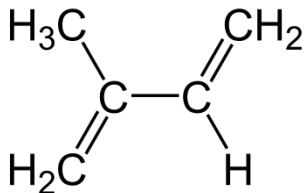
Ingombro sterico sul C elettrofilo



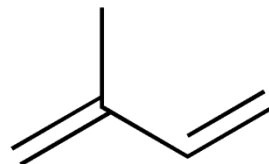
Carboni più ingombrati sono meno reattivi: solo i C primari e secondari portano a reazioni S_N2

GLI ALCENI

Alcheni naturali: isoprene e terpeni



isoprene



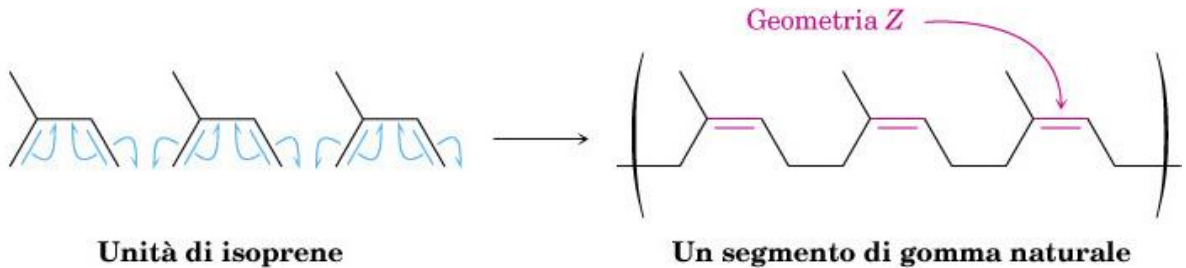
2-metil-1,3-butadiene

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 (catalizzata da enzimi specifici)

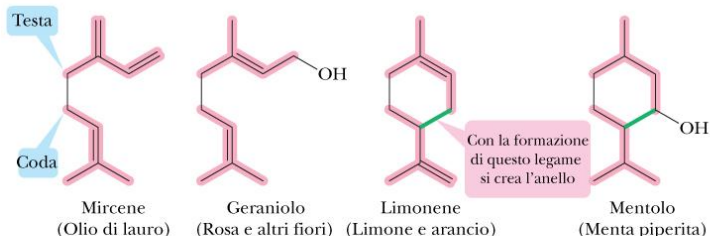


L'enzima coinvolto nella *sintesi* della *gomma naturale* fa parte della classe enzimatica delle transferasi

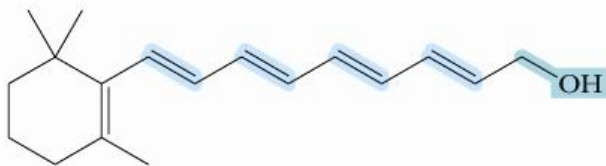
Alcheni naturali: isoprene e terpeni

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.



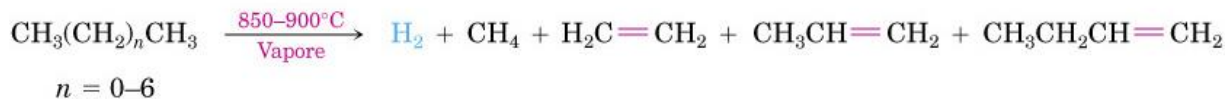
I terpeni sono il prodotto della polimerizzazione delle unità di isoprene (catalizzata da enzimi specifici)



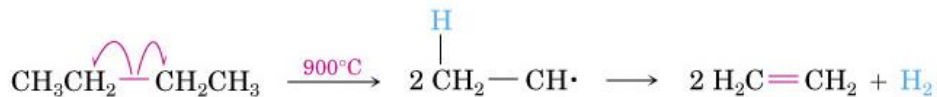
Vitamina A (retinolo)

Produzione industriale degli alcheni derivati da fonti fossili

Cracking termico (pirolisi) degli alcani

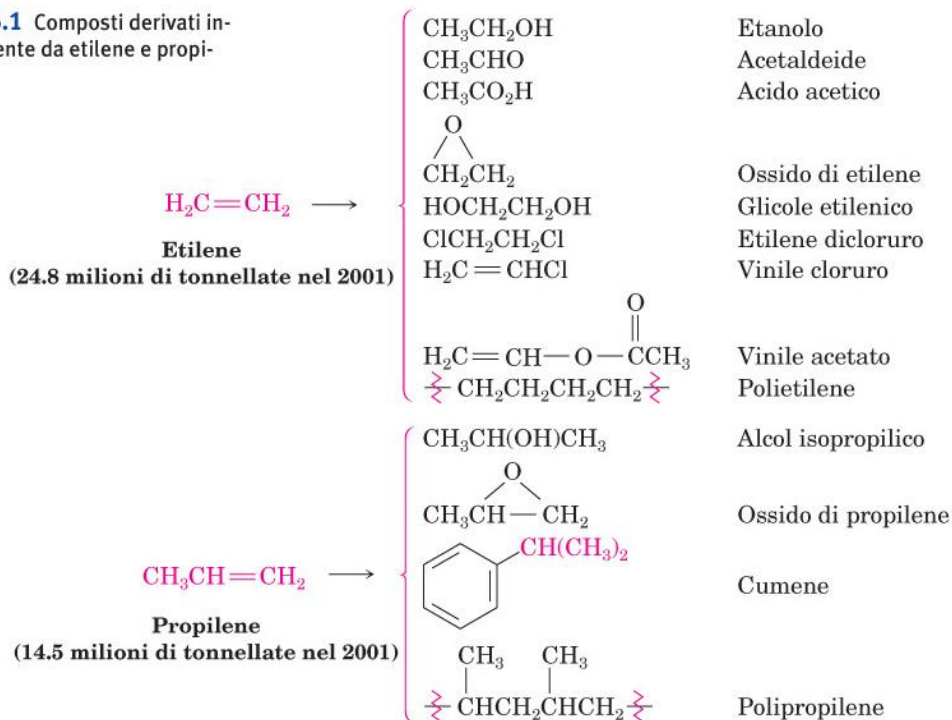


Processo complesso che coinvolge reazioni di tipo radicalico



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

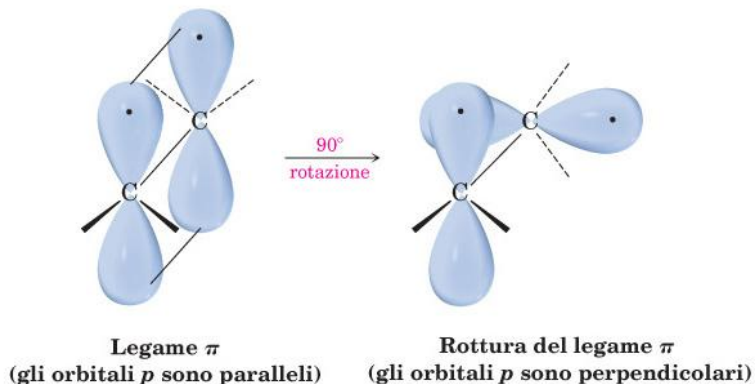
FIGURA 6.1 Composti derivati industrialmente da etilene e propilene.



Proprietà elettroniche e steriche del legame C=C

Non c'è libera rotazione

FIGURA 6.2 Il legame π deve rompersi perché possa avvenire una rotazione attorno al doppio legame carbonio-carbonio.

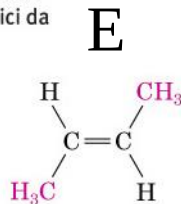


Conseguenza: stereoisomeria *cis-trans* (E/Z)

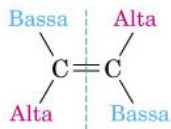
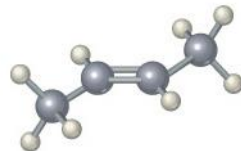
FIGURE 6.3 Isomeri cis e trans del 2-butene. L'isomero cis ha i due gruppi metilici dalla stessa parte del doppio legame, mentre l'isomero trans ha i gruppi metilici da parti opposte.



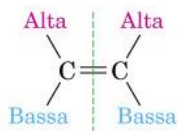
cis-2-Butene



trans-2-Butene



Doppio legame *E*
(I gruppi a priorità più alta
si trovano su lati **opposti**.)



Doppio legame *Z*
(I gruppi a priorità più alta
si trovano sullo **stesso** lato.)

Per avere stereoisomeria *cis/trans* gli atomi di carbonio sp² devono essere sostituiti da 2 gruppi diversi

Nomenclatura IUPAC degli alcheni

Notare !

- Il doppio legame $C=C$, il triplo legame $C\equiv C$ e l'anello aromatico sono considerati gruppi funzionali pur avendo solo carboni e idrogeni perché sono **siti di reattività**.

Costruzione del nome IUPAC: negli alcheni i legami C=C sono il gruppo funzionale principale

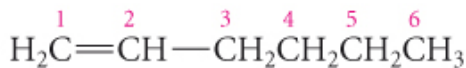
prefisso + infisso + suffisso

a) numero di carboni (but-, pent- ecc.)

b) presenza di doppi legami (en-)

c) classe chimica (-e)

et-en-e



esano + ene = esene

1-esene



posizione del doppio legame

In presenza di un ulteriore gruppo funzionale i legami C=C vengono trattati come gruppi sussidiari

prefisso + infisso + suffisso

a) numero di carboni (**prop-**)

b) presenza di doppi legami (**en-**)

c) classe chimica, gruppo principale (**-olo**)

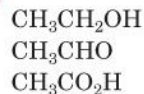
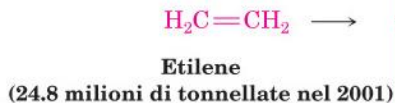


2-prop**en**-1-**olo**

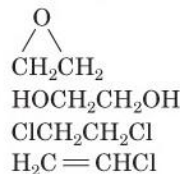
Reattività degli alcheni

Reattività degli alcheni

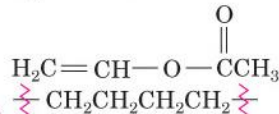
Gli alcheni sono più reattivi degli alcani e sono utilizzati per la produzione di numerosi prodotti chimici



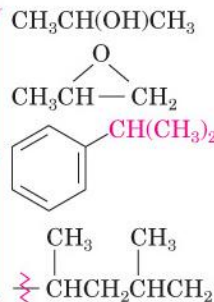
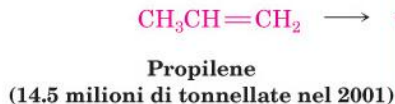
Etanolo
Acetaldeide
Acido acetico



Ossido di etilene
Glicole etilenico
Etilene dicloruro
Vinile cloruro



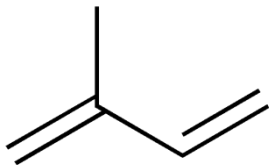
Vinile acetato
Polietilene



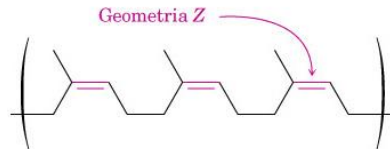
Alcol isopropilico
Ossido di propilene
Cumene
Polipropilene

Acheni come monomeri per la produzione di polimeri: polimerizzazione radicalica

Isoprene (naturale)

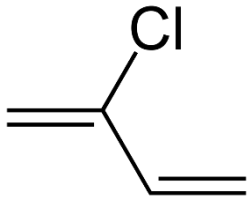


Unità di isoprene



Un segmento di gomma naturale

Neoprene: Prodotto di sintesi che mima le proprietà del polimero naturale



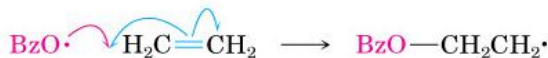
(derivato dal petrolio)

2-cloro-1,3-butadiene

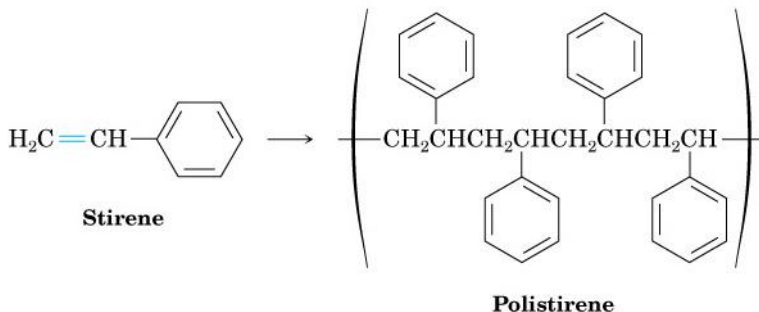
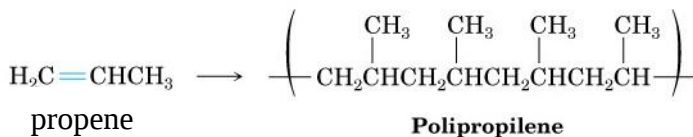


Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri: polimerizzazione radicalica (**polietilene**)

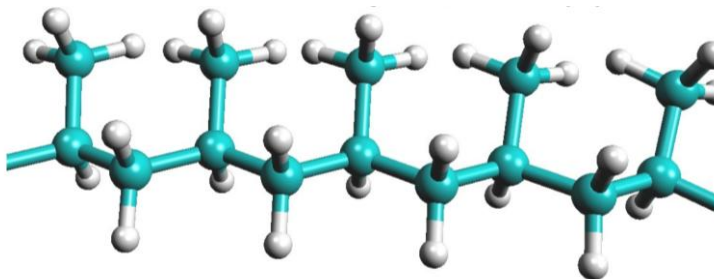
Iniziatore radicalico.
E' la fonte di radicali liberi necessaria per avviare la polimerizzazione delle molecole presenti nella miscela di reazione.



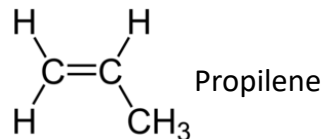
Gli alcheni come monomeri per la produzione di polimeri sintetici: polimerizzazione radicalica



Giulio Natta e il polipropilene



Questa è un'immagine semplificata del polipropilene isotattico che mette bene in evidenza la regolarità dai centri chirali.



Giulio Natta

Il polipropilene isotattico ad alta cristallinità ha come caratteristiche principali: rigidità, lucentezza, buona resistenza al calore anche oltre i 100 °C (p.f. 165 °C), alta resistenza agli agenti chimici.

Il 10 dicembre del 1963 Natta venne insignito del Premio Nobel per la chimica, insieme a Karl Ziegler, per i suoi studi sulla sintesi di polimeri stereospecifici lineari ottenuti utilizzando catalizzatori organometallici.

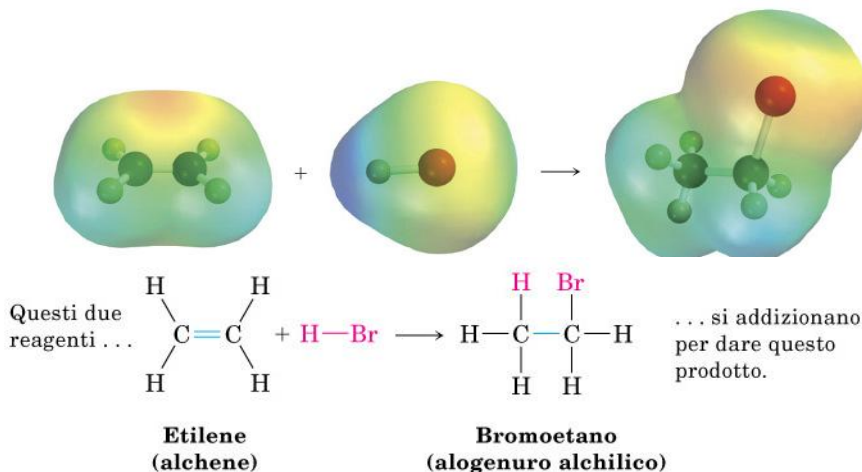
Reazioni polari per la trasformazione degli alcheni:

Addizione elettrofila

- Sintesi di alogenuri alchilici
- Sintesi di alcoli

Il meccanismo delle reazioni di addizione di elettrofili agli alcheni

Acido alogenidrico (elettrofilo) si addiziona al doppio legame C=C per ottenere un alogenoalcano (o alogenuro alchilico)



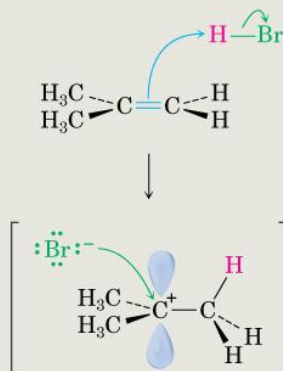
Meccanismo della reazione che porta alla formazione del prodotto in maniera *regioselettiva*

regola di Markovnikov

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.

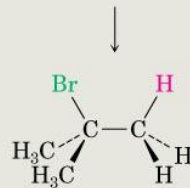
Questo intermedio carbocationico terziario si forma più velocemente: il carbonio è più sostituito, quindi il carbocatione è più stabile

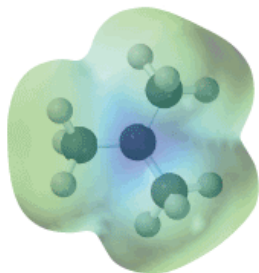
L'elettrofilo HBr viene attaccato dagli elettroni π del doppio legame, con conseguente formazione di un nuovo legame σ C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica $+$ ed un orbitale p vacante.



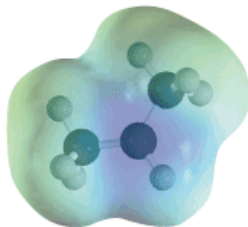
Intermedio carbocationico

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.

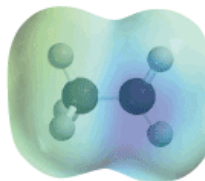




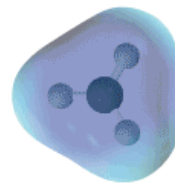
mappa del potenziale
elettrostatico del
catione *terz*-butilico



mappa del potenziale
elettrostatico del catione
isopropilico



mappa del potenziale
elettrostatico del
catione etilico

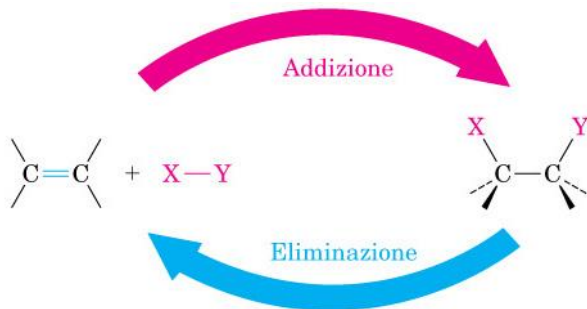


mappa del potenziale
elettrostatico del
catione metilico

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

I gruppi alchilici stabilizzano il catione.

Gli alcheni subiscono addizione elettrofila di acidi alogenidrici per ottenere alogenoalcani



Gli alogenoalcani terziari subiscono reazioni di eliminazione passando attraverso intermedi carbocationici.

Meccanismo delle eliminazioni monomolecolari E1 negli alogenuri alchilici terziari

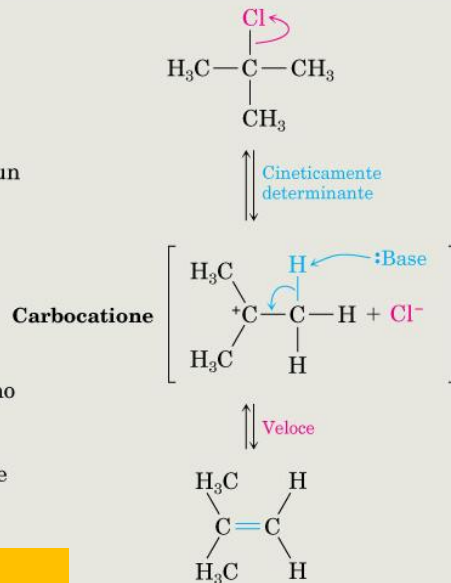
FIGURA 11.21 MECCANISMO:

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.

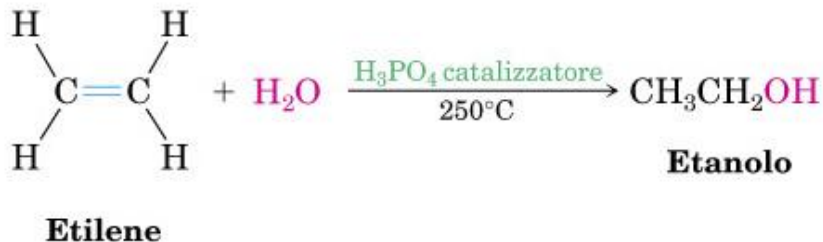
La perdita di un H⁺ adiacente in uno stadio veloce porta all'alchene neutro. La coppia di elettroni del legame C—H va a formare il legame π dell'alchene.



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

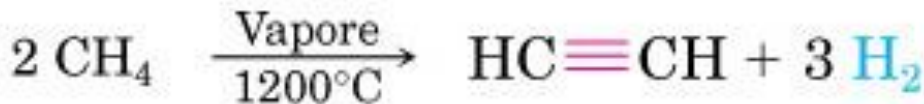
Un ulteriore esempio di
addizione elettrofila agli
alcheni:
idratazione acido
catalizzata per la **sintesi
di alcoli**

Idratazione acido catalizzata di alcheni: sintesi di alcoli



Elettrofilo: H_3O^+

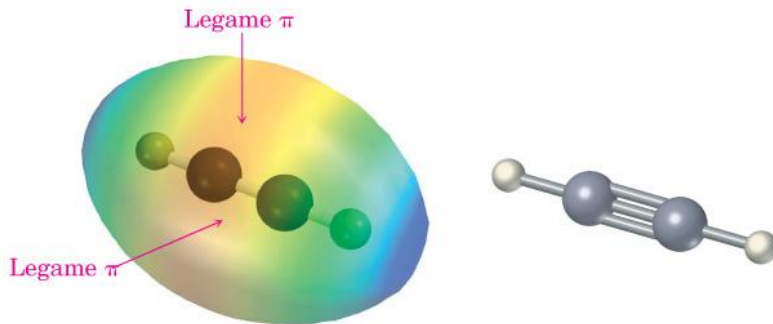
Alchini



Metano

Acetilene

FIGURA 8.1 Struttura dell'acetilene, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Gli angoli di legame $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ sono di 180° , e la lunghezza di legame $\text{C}\equiv\text{C}$ è di 120 pm. La mappa di potenziale elettrostatico mostra che i legami π creano una fascia negativa (rossa) attorno alla molecola.

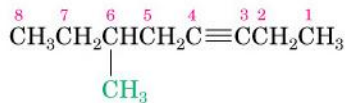


Priorità dei gruppi funzionali

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix}\text{O}\\\parallel\end{smallmatrix}\text{-OH}$	ACIDO BUTANOICO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$	ACIDO BUTANSOLFONICO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix}\text{O}\\\parallel\end{smallmatrix}\text{-O-CH}_3$	METILBUTANOATO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix}\text{O}\\\parallel\end{smallmatrix}\text{-Cl}$	CLORURO DI BUTANOILE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix}\text{O}\\\parallel\end{smallmatrix}\text{-NH}_2$	BUTANAMMIDE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix}\text{O}\\\parallel\end{smallmatrix}\text{-H}$	BUTANALE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$	BUTANONITRILE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix}\text{O}\\\parallel\end{smallmatrix}\text{-CH}_3$	BUTANONE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-BUTANOLO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-BUTANAMMINA
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	DIETIL ETERE (ETOSSIETANO)
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	2-BUTINO
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	2-BUTENE



Nomenclatura alchini



6-Metil-3-ottino

Iniziare la numerazione dall'estremità più vicina al triplo legame.

Classificato come alchino ma nella numerazione della catena ha precedenza il doppio legame

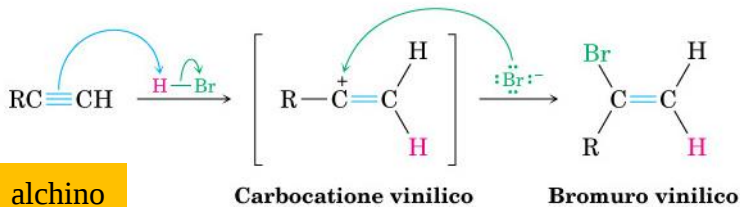
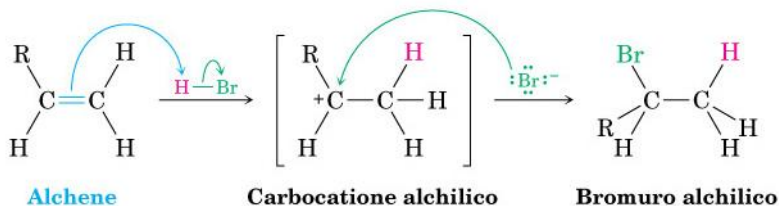


1-Epten-6-ino



4-Metil-7-nonen-1-ino

Addizione elettrofila agli alchini: confronto con la reattività degli alcheni



L'acidità dei protoni legati al triplo legame è maggiore rispetto ad alcheni ed alcani



pKa = 25

Anione acetiluro

pKa = 38

Ammoniuro di sodio
(o sodio ammido)