

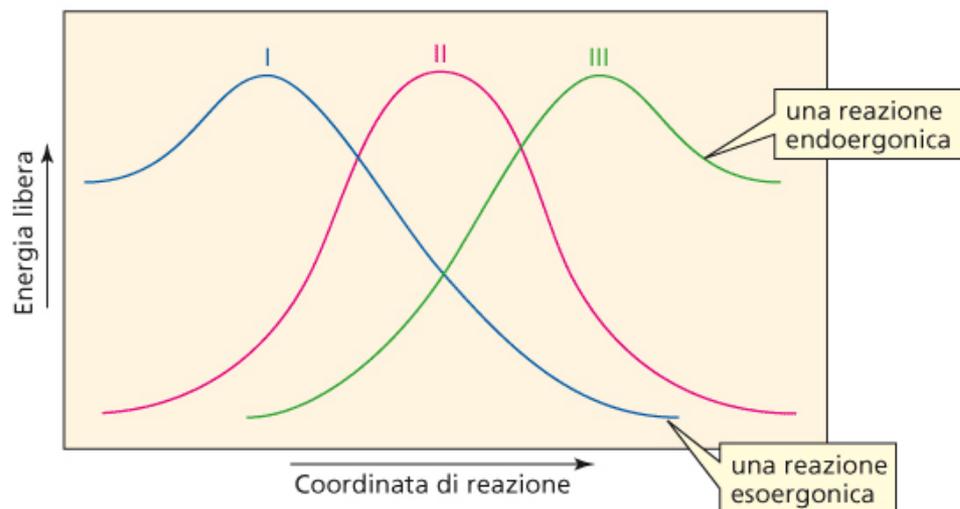
la struttura dello stato di transizione (cap. 4 Bruice)



la struttura dello stato di transizione

► Figure 4.3

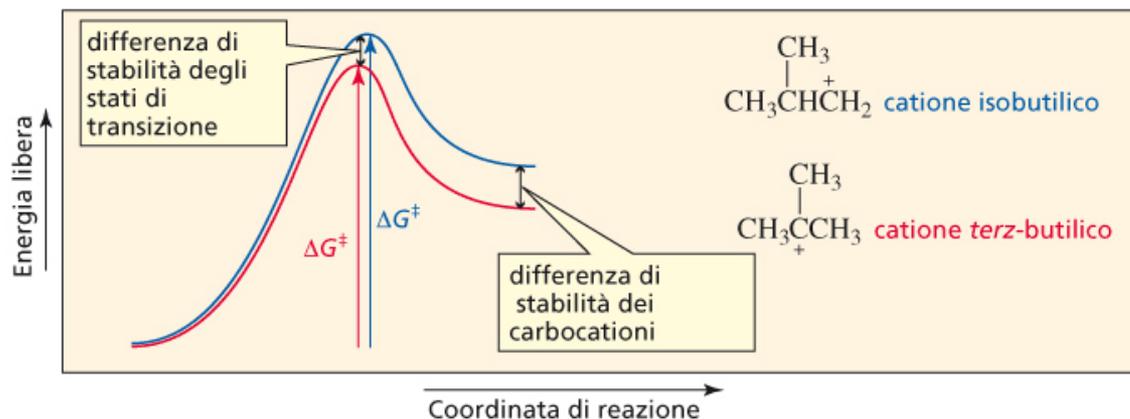
Diagramma di energia/coordinata di reazione con uno stato di transizione precoce (I), uno stato di transizione medio (II) e uno stato di transizione tardivo (III).



la struttura dello stato di transizione

► **Figure 4.4**

Diagramma di energia/coordinata di reazione per la addizione di H^+ al 2-metilpropene per formare il catione primario isobutilico e il catione terziario *terz-butilico*.

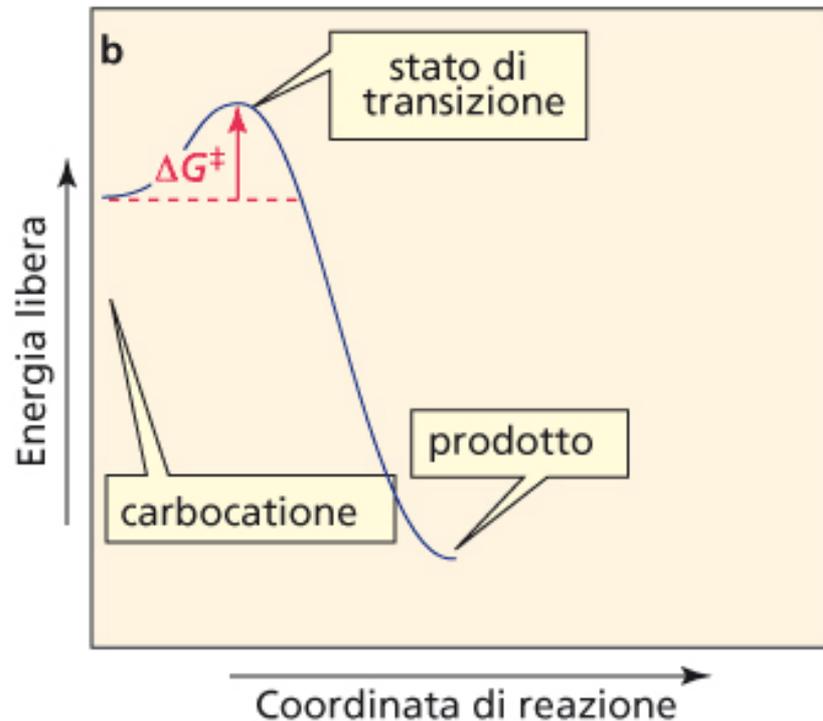
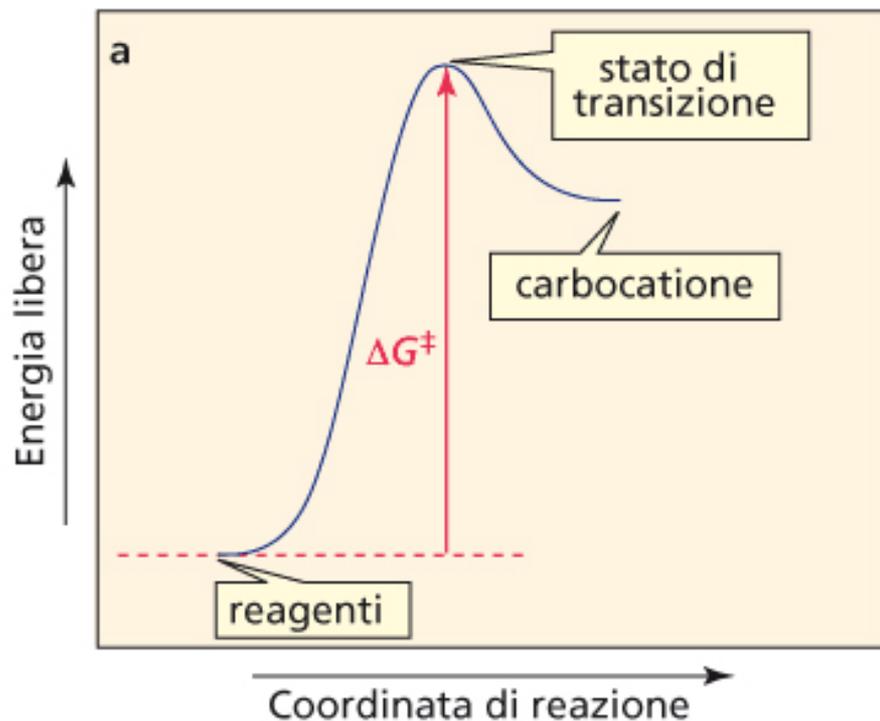


la formazione del carbocatione è una reazione endoergonica. La struttura dello stato di transizione sarà simile alla struttura del carbocatione. Nota che la differenza di energia libera tra i due stati di transizione è minore di quella tra i due prodotti (perché?)

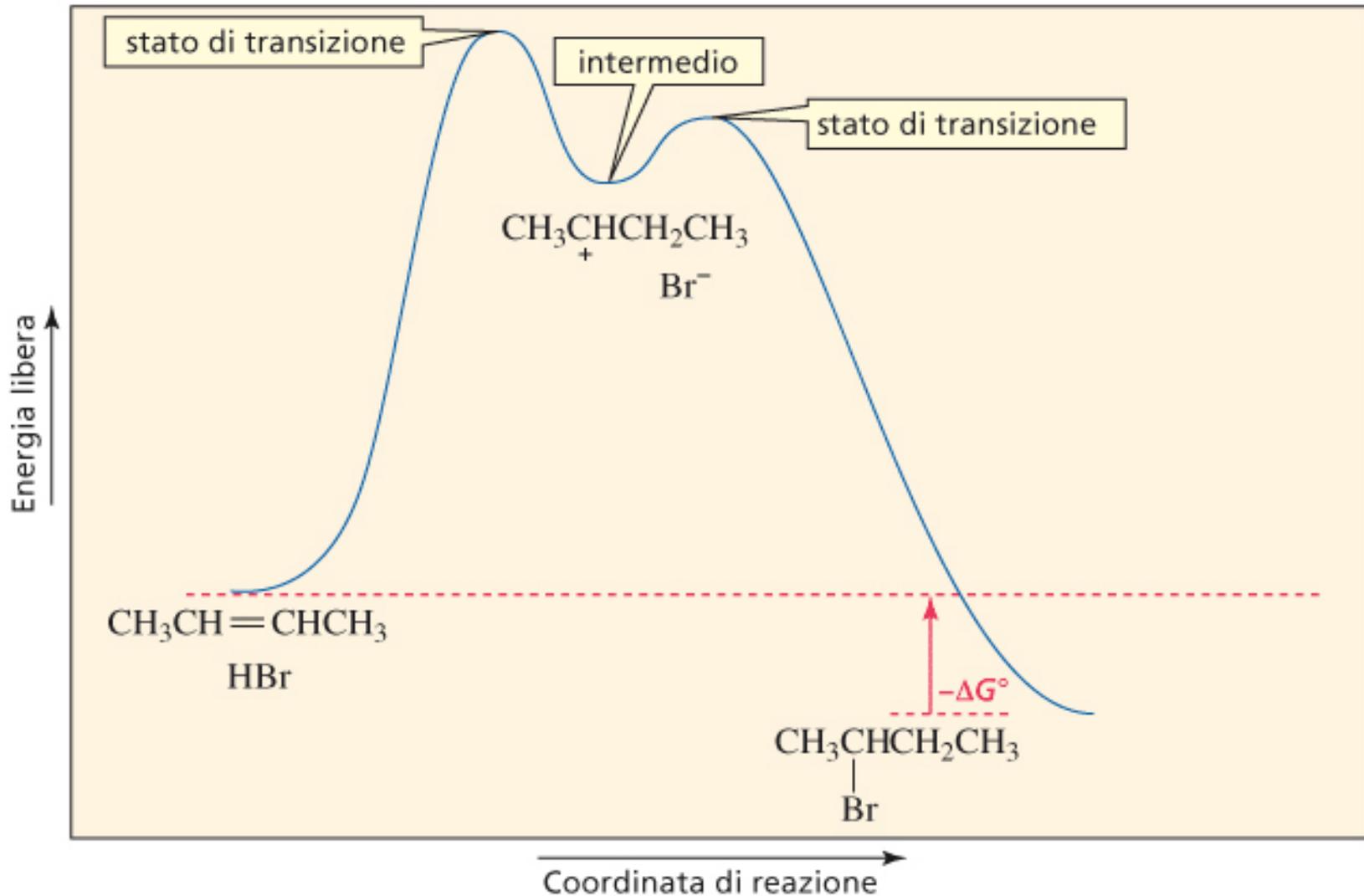
velocità di formazione dei carbocationi

- la velocità di una reazione è determinata dall'energia libera di attivazione (differenza tra l'energia libera dello stato di transizione e quella del reagente)
- il catione *terz*-butilico (ΔG^\ddagger minore) si formerà più velocemente del catione isobutilico
- in una reazione di addizione elettrofila ad un alchene il carbocatione più stabile è quello che si forma più rapidamente

addizione di HBr ad un alchene (reazione a due stadi, cap. 3 Bruice)



addizione di HBr al 2-butene



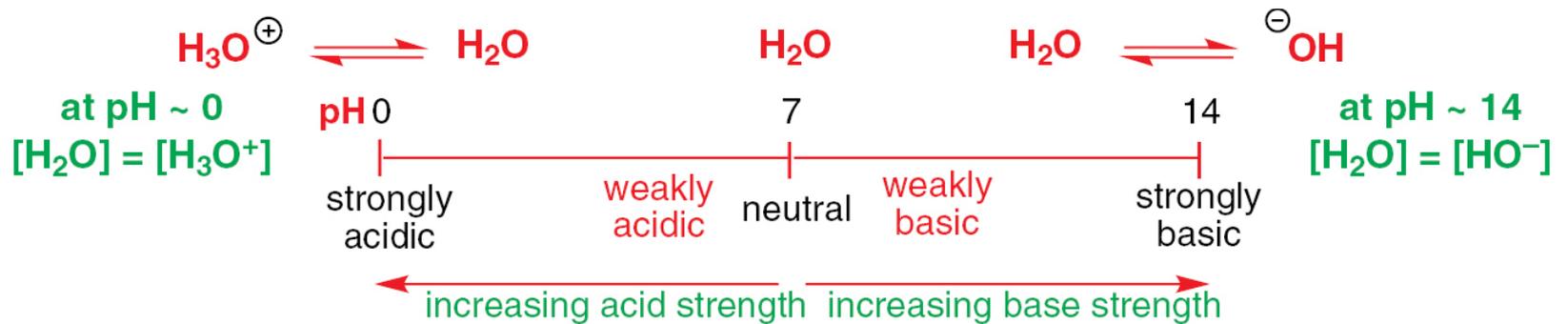
addizioni elettrofile agli alcheni

(cap. 4 Bruice, settimana 23-29 marzo 2015)

- stabilità dei carbocationi
- addizioni di acidi alogenidrici
- idratazione
- addizione di alcoli
- riarrangiamento dei carbocationi
- addizione di alogeni
- aloidrine
- reazione con perossiacidi
- reazione con borano
- idogenazione catalitica degli alcheni

acidità/basicità

(aggiunzione di H₂O agli alcheni acido-catalizzata)



$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] [\text{A}^{\ominus}]}{[\text{AH}]}$$

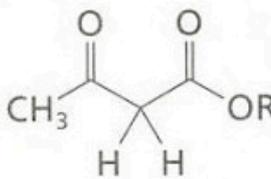
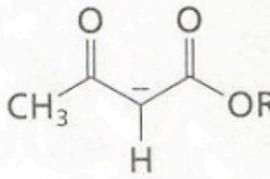
pK_a di composti organici

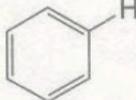
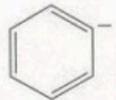
Table 5.1 The pK_a values for types of compounds frequently encountered in organic chemistry.

| pK _a | Compound types |
|-----------------|---|
| -10 | Mineral acids (H ₂ SO ₄ , HI, HBr, HCl); sulfonic acids (RSO ₃ H) |
| 0 | H ₃ O ⁺ , H ₃ PO ₄ |
| 5 | Carboxylic acids (RCOOH), HF, aromatic thiols (ArSH), HN ₃ |
| 10 | Weak inorganic acids (H ₂ S, HCN, NH ₄ ⁺), amine salts (RNH ₃ ⁺), phenols (ArOH), thiols (RSH), aromatic amides (ArCONH ₂) |
| 15 | H ₂ O, alcohols (ROH), amides (RCONH ₂) |
| 20 | Ketones (RCH ₂ COR') |
| 25 | Esters (RCH ₂ COOR'), alkynes (RC≡CH), nitriles (RCH ₂ CN) |
| 30 | Anilines (ArNH ₂) |
| 40 | Ammonia (NH ₃), amines (RNH ₂), benzylic C-H (ArCH ₂ X) |
| 45 | Arenes (ArH) and alkenes (RCH=CH ₂) |
| 50 | Alkanes (RH) |

pK_a di composti organici

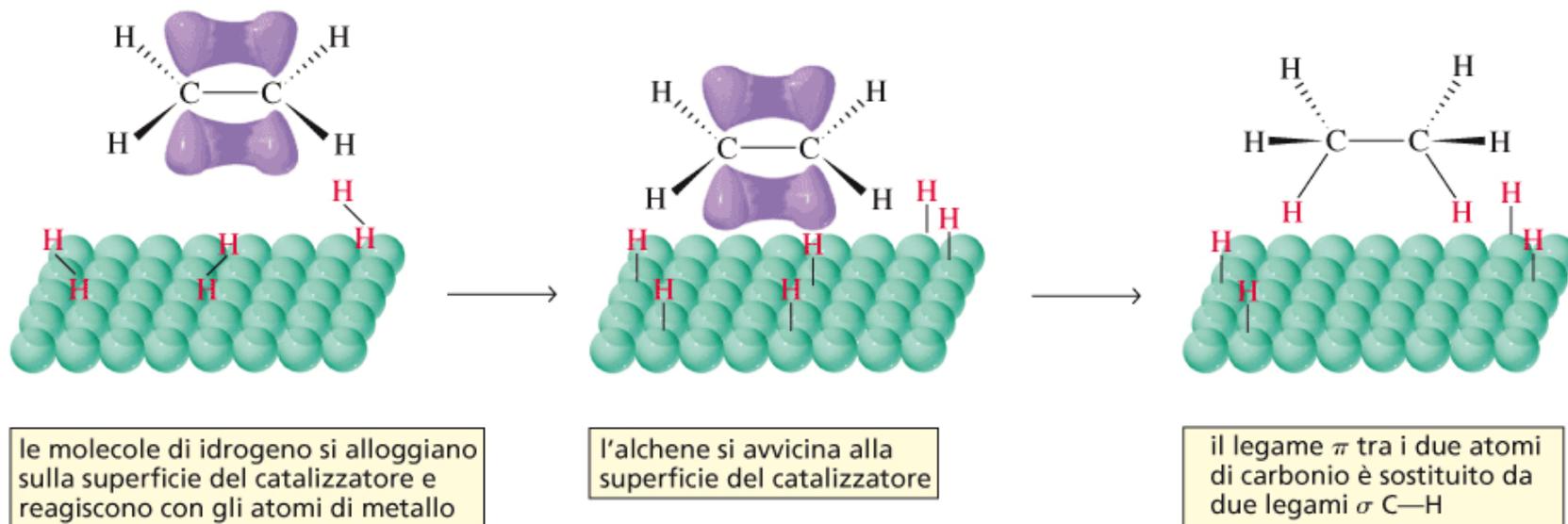
pK_a values of molecules and ions commonly encountered in organic chemistry.

| Acid | Conjugate base | pK_a | Acid | Conjugate base | pK_a |
|--|--|--------|--|--|--------|
| HClO_4 | ClO_4^- | -10 | HCN | CN^- | 9.2 |
| HI | I^- | -9 | NH_4^+ | NH_3 | 9.2 |
| $\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ | -9 | ArOH | ArO^- | 10 |
| HBr | Br | -9 | $\text{R}-\text{CH}_2\text{NO}_2$ | $\text{R}-\bar{\text{C}}\text{H}-\text{NO}_2$ | 10 |
| H_2SO_4 | HSO_4^- | -7 | RNH_3^+ | RNH_2 | 11 |
| HCl | Cl^- | -7 | RSH | RS^- | 11 |
| $\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ | -7 |  |  | 11 |
| ArSO_3H | ArSO_3^- | -6.5 | H_2O_2 | HOO^- | 11.6 |
| $\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$ | -6 | PhNHCOR | $\text{Ph}\bar{\text{N}}-\text{COR}$ | 13 |
| | | | CH_3OH | CH_3O^- | 15.2 |
| | | | H_2O | HO^- | 15.7 |

| | | | | | |
|--|---|------|--|--|------|
| $\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$ | -6 | PhNHCOR | PhN—COR | 13 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{O}^+-\text{R}' \end{array}$ | $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ | -3.5 | CH ₃ OH | CH ₃ O ⁻ | 15.2 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{O}^+-\text{H} \end{array}$ | $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ | -2 | H ₂ O | HO ⁻ | 15.7 |
| H ₃ O ⁺ | H ₂ O | -1.7 | RCH ₂ OH | RCH ₂ O ⁻ | 16 |
| HNO ₃ | NO ₃ ⁻ | -1.4 | R ₂ CH—OH | R ₂ CH—O ⁻ | 17 |
| HSO ₄ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | 2 | R ₃ C—OH | R ₃ C—O ⁻ | 17 |
| H ₃ PO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ | 2.1 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}^- \end{array}$ | 17 |
| HF | F ⁻ | 3.1 | PhCH ₂ COR | Ph $\bar{\text{C}}\text{H}-\text{COR}$ | 17 |
| HONO | NO ₂ ⁻ | 3.3 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2^- \end{array}$ | 20 |
| ArNH ₃ ⁺ | ArNH ₂ | 4 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RO}-\text{C}-\text{CH}_2^- \end{array}$ | 24 |
| HN ₃ | N ₃ ⁻ | 4.6 | R—CH ₂ CN | R— $\bar{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$ | 25 |
| RCOOH | RCOO ⁻ | 5 | H—C≡C—H | H—C≡C ⁻ | 25 |
| H ₂ CO ₃ | HCO ₃ ⁻ | 6.4 | PhNH ₂ | PhNH ⁻ | 28 |
| H ₂ S | HS ⁻ | 7 | H ₂ | H ⁻ | 35 |
| ArSH | ArS ⁻ | 7 | NH ₃ | NH ₂ ⁻ | 38 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 9 | Ph—CH ₃ | Ph—CH ₂ ⁻ | 40 |
| | | |  |  | 43 |
| | | | CH ₂ =CH ₂ | CH ₂ =CH ⁻ | 44 |
| | | | CH ₄ | CH ₃ ⁻ | 48 |

Abbreviations: Ar = aryl; Ph = phenyl; R =alkyl.

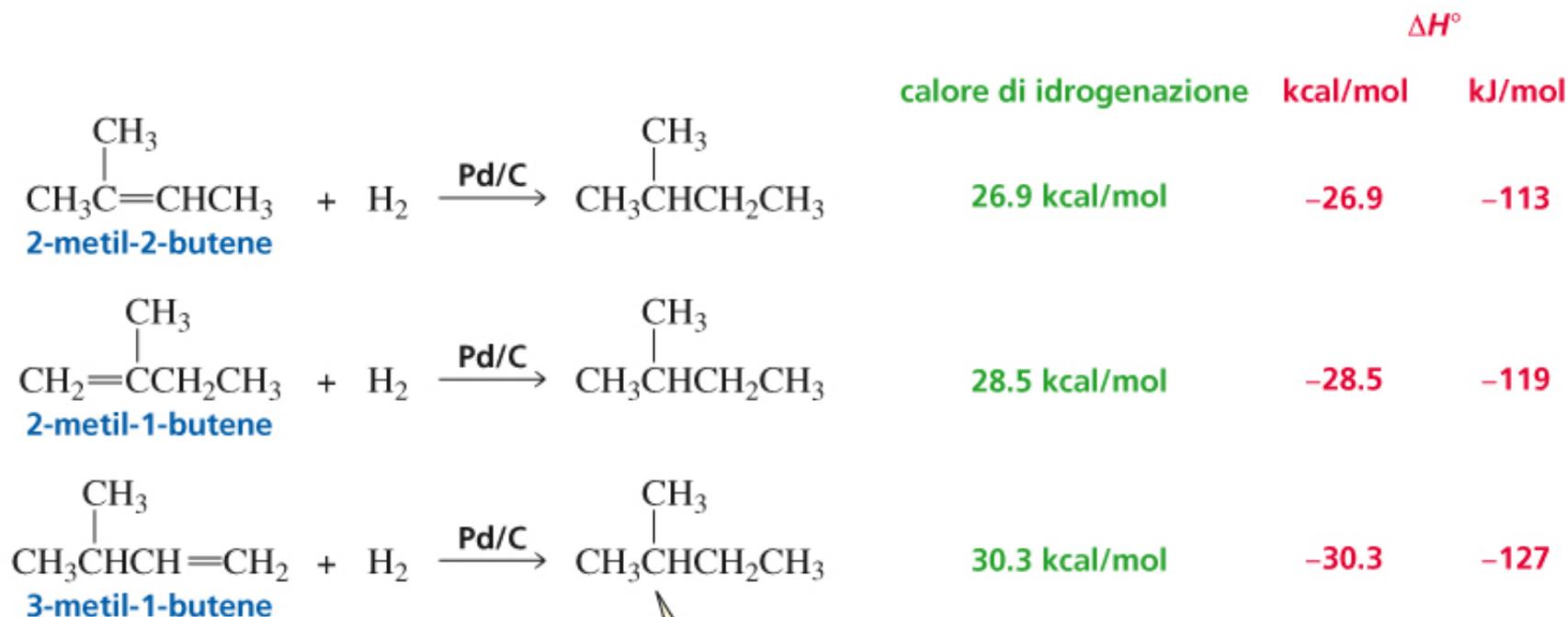
idrogenazione degli alcheni



▲ **Figura 4.5**

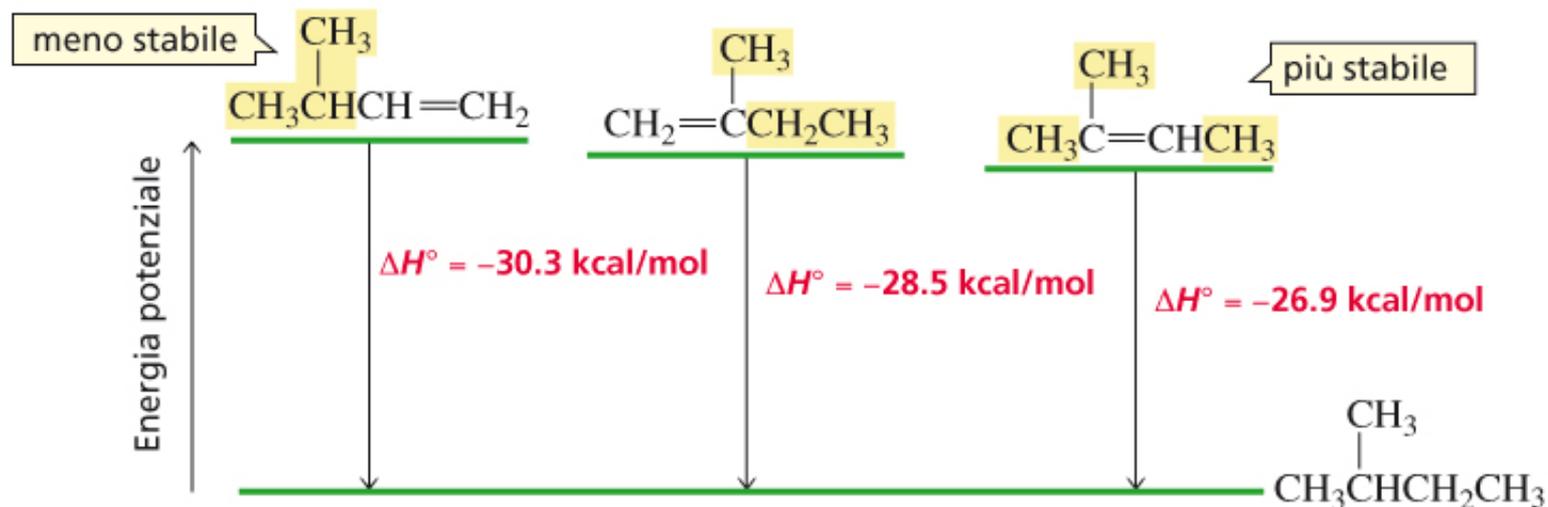
Idrogenazione catalitica di un alchene.

stabilità degli alcheni



il prodotto di ogni reazione è sempre il 2-metilbutano

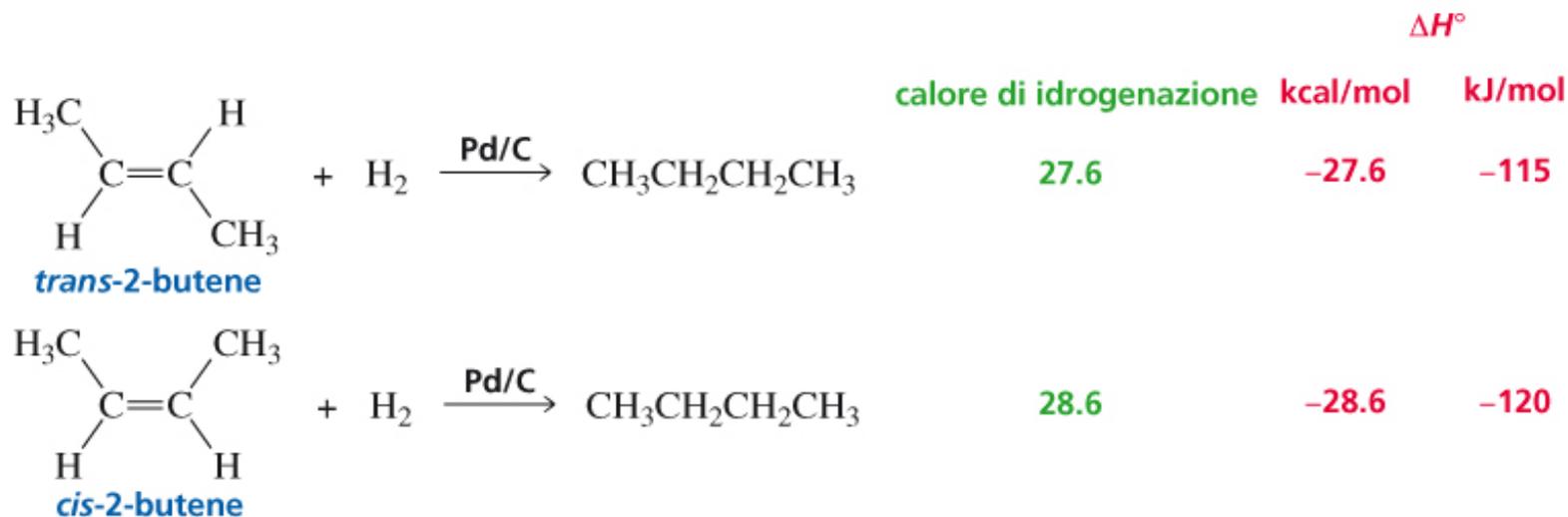
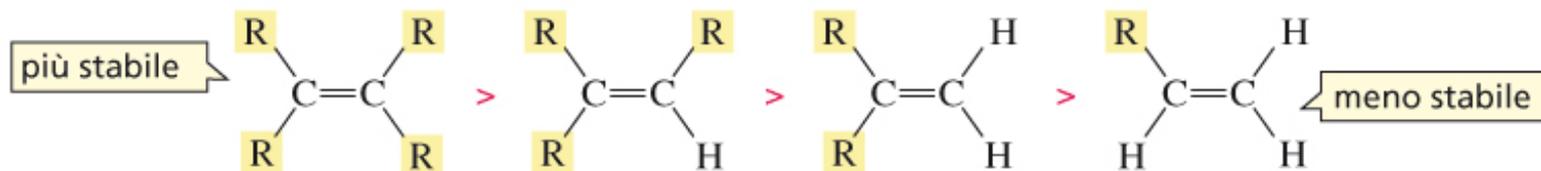
stabilità degli alcheni

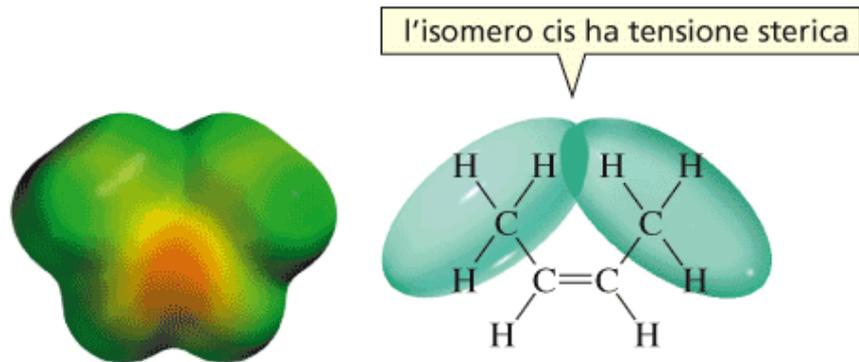


▲ **Figura 4.6**

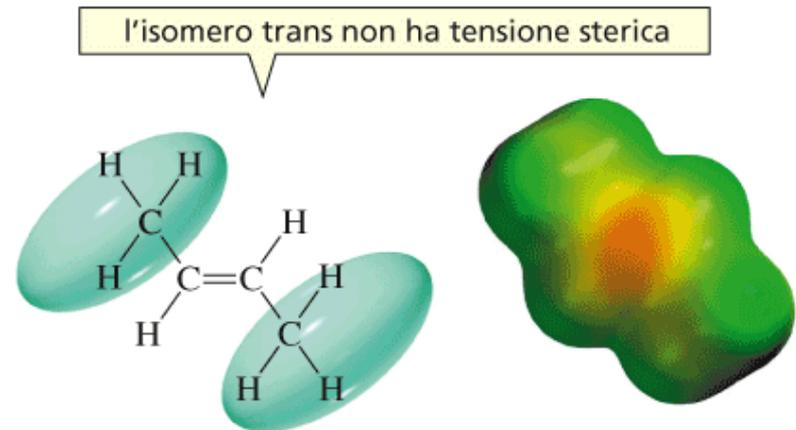
Energie relative (stabilità) dei tre alcheni che possono essere cataliticamente idrogenati a 2-metilbutano.

stabilità relative di alcheni sostituiti



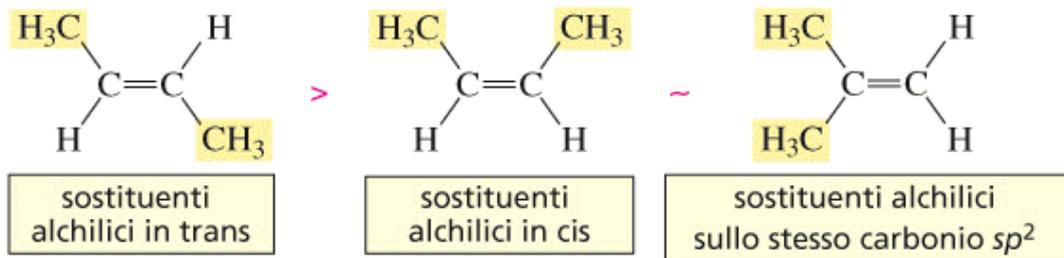


cis-2-butene



trans-2-butene

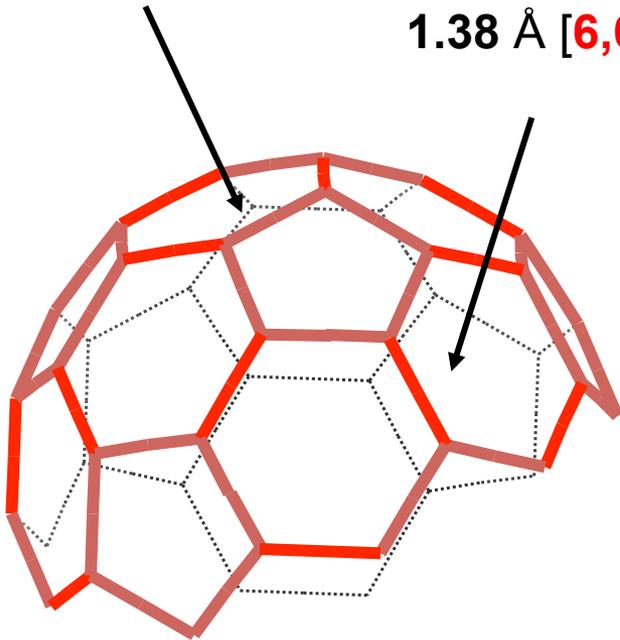
stabilità relative di alcheni dialchil-sostituiti



paragonabile alla lunghezza di un legame singolo C-C

1.45 Å [5,6]

1.38 Å [6,6]



paragonabile alla lunghezza di un legame doppio C=C

La geometria sferica induce **piramidalizzazione** dei legami C-C
Energia tensionale $\approx 80\% H_f$

doppi legami C=C nel fullerene

