

REAZIONI degli ALCHENI

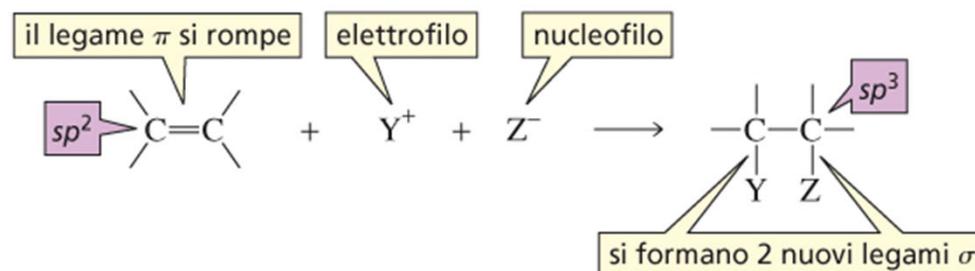
Argomenti trattati:

- ✓ Reazioni degli alcheni: addizione di alogenuro di idrogeno, addizione di acqua (acido catalizzata)
- ✓ Stabilità dei carbocationi e effetto di iperconiugazione
- ✓ Stereochimica delle reazioni degli alcheni
- ✓ Reazione di idrogenazione degli alcheni

Bruice: cap. 6 (paragrafi 1-3; 5-6)

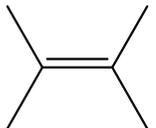
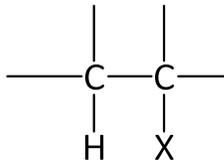
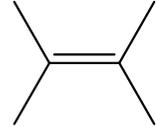
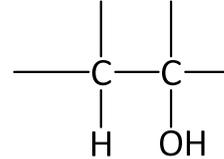
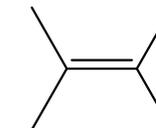
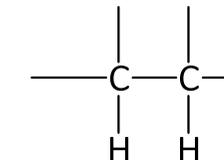
REAZIONE DI ADDIZIONE ELETTROFILA

Gli elettroni del doppio legame sono attratti da un elettrofilo
Ogni reazione inizia con l'**ADDIZIONE** dell'**ELETTROFILO** a uno dei due **C sp^2** e
termina con l'**addizione** del **nucleofilo** all'altro **C sp^2**



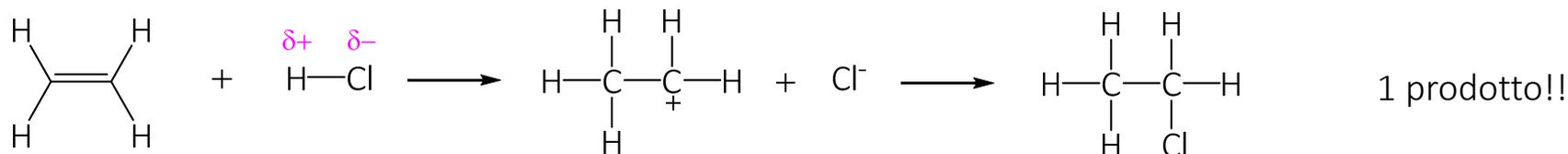
ROTTURA del legame π e **FORMAZIONE** di 2 nuovi legami σ

REAZIONI CARATTERISTICHE DEGLI ALCENI

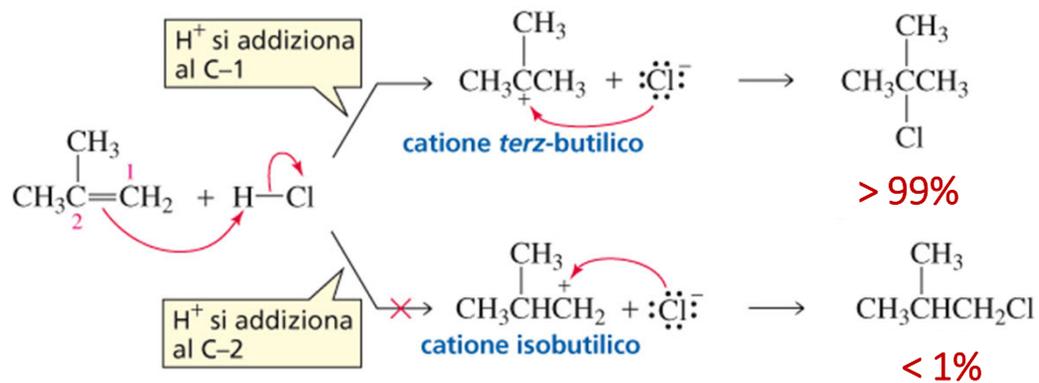
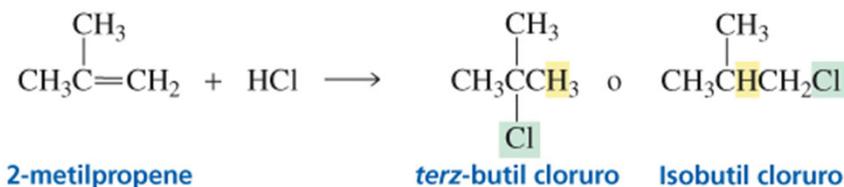
 + HX (X= Br, Cl, I)	\longrightarrow		idroalogenazione
 + H ₂ O	\longrightarrow		idratazione (acido catalizzata)
 + H ₂	\longrightarrow		idrogenazione (riduzione)

ADDIZIONE di H-X a un ALCHENE

Il prodotto è un alogenuro alchilico

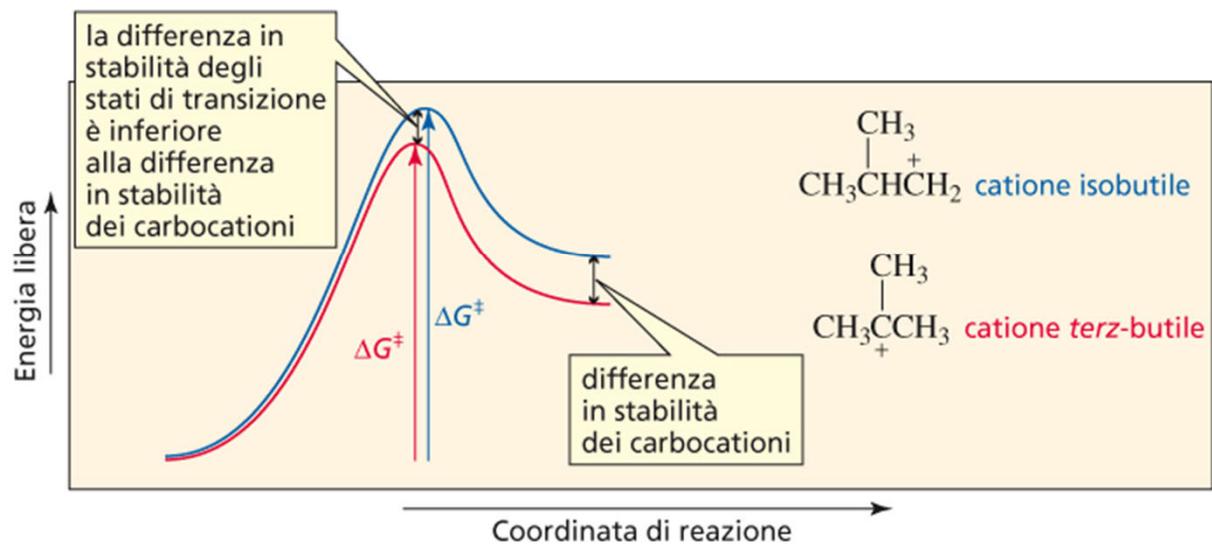


...e se gli atomi di C sp^2 non legano gli stessi sostituenti?



REAZIONE REGIOSELETTIVA
 si forma in maniera predominante o esclusiva un isomero costituzionale

Perché si forma terz-butilcloruro?



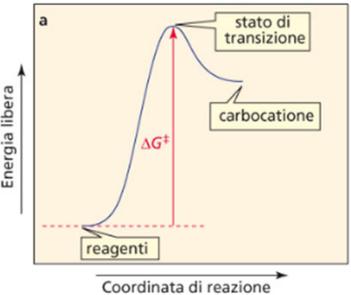
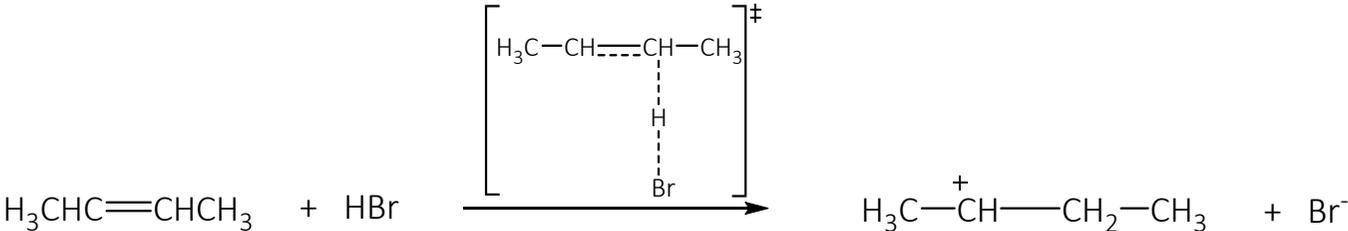
ΔG^\ddagger per la formazione del catione *terz*-butile è minore di ΔG^\ddagger per la formazione del catione isobutile
Avendo energia più bassa il catione *terz*-butile è più stabile dell'isobutile



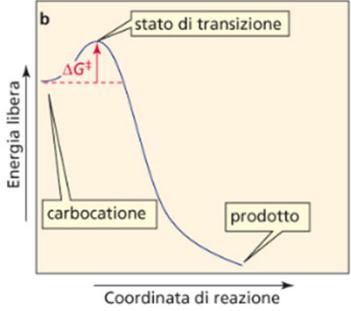
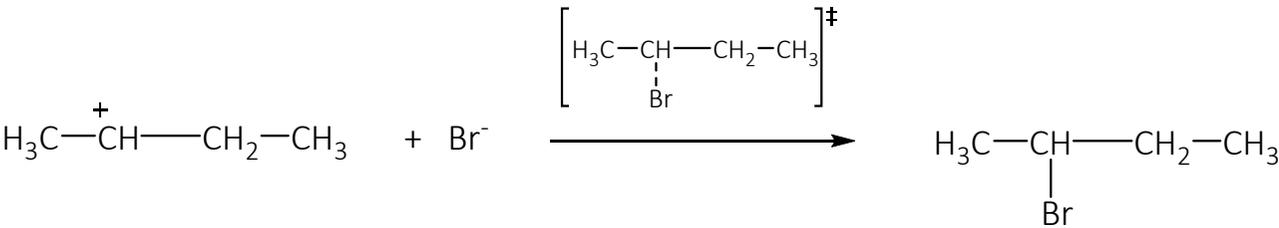
Il carbocatione più stabile si forma più velocemente

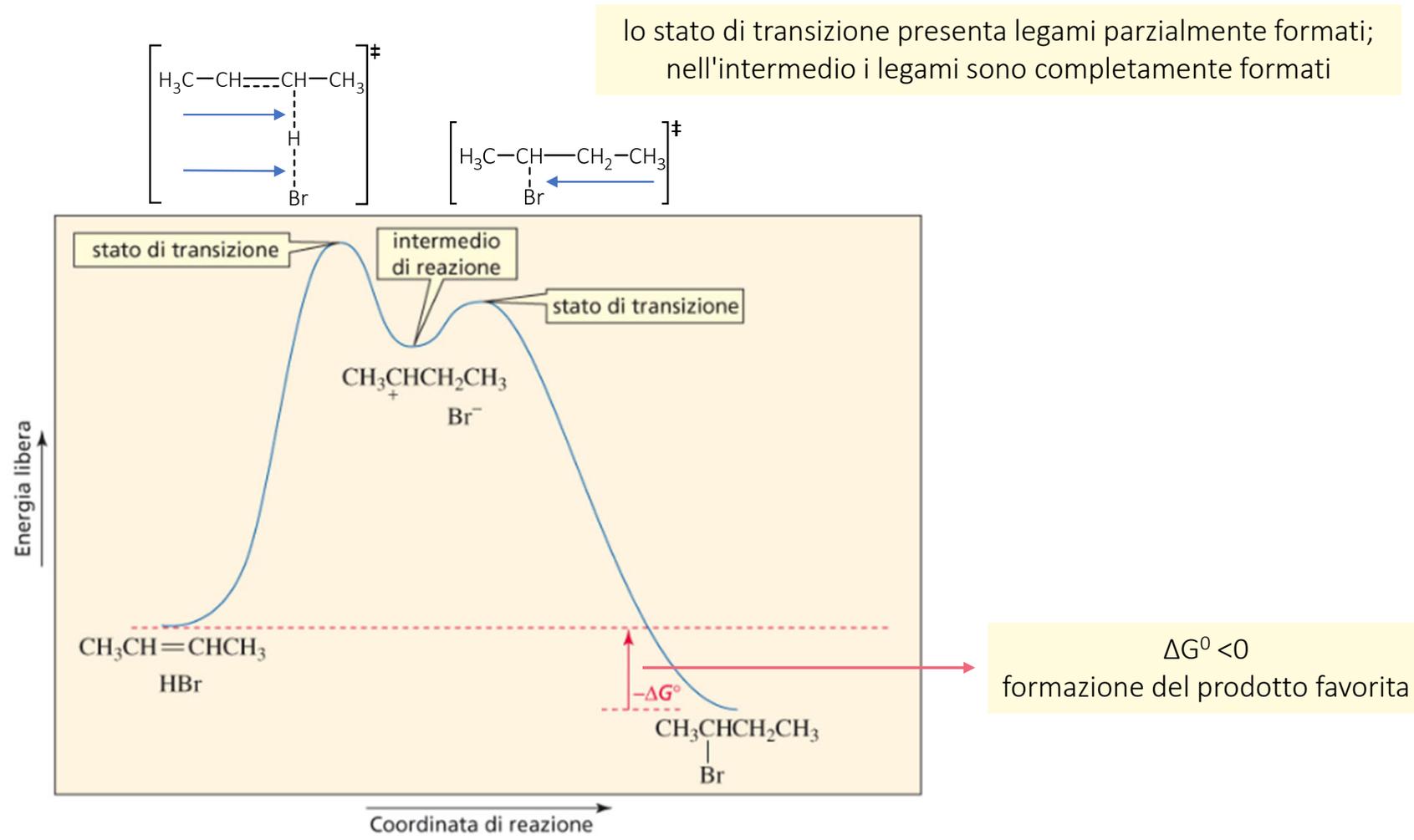


STADIO 1



STADIO 2

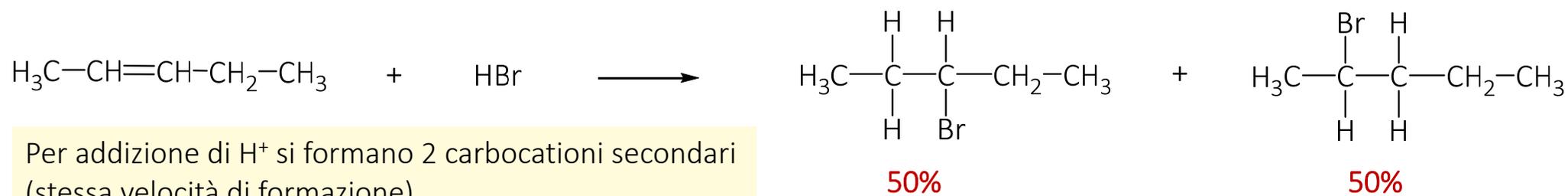
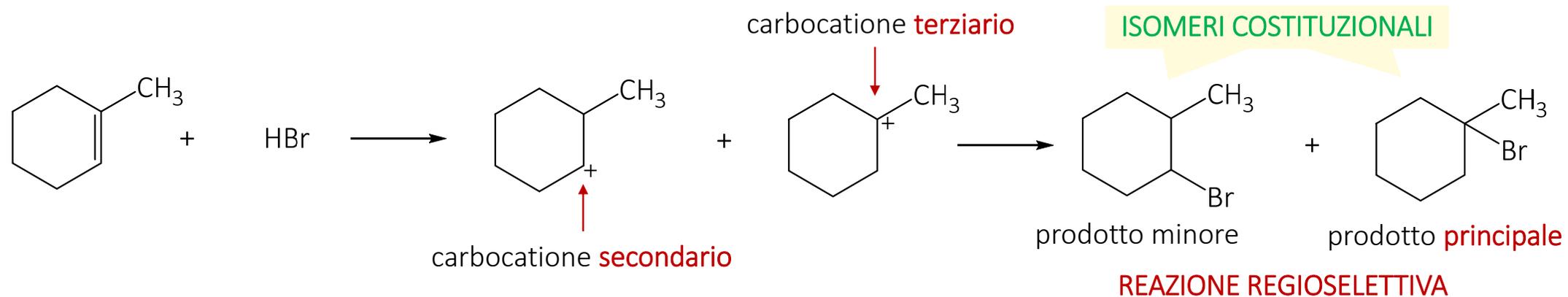




Quale stadio determina la velocità della reazione?

Lo stadio 1 è quello limitante

Esempio

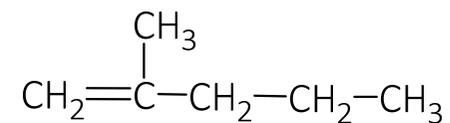
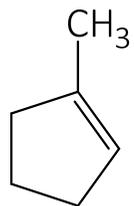


Per addizione di H^+ si formano 2 carbocationi secondari (stessa velocità di formazione)

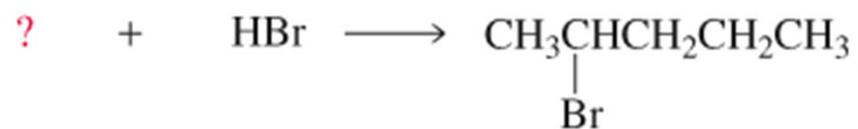
L'elettrofilo si addiziona preferenzialmente al **C sp^2 MENO SOSTITUITO** (maggior numero di atomi di idrogeno)

Esercizi

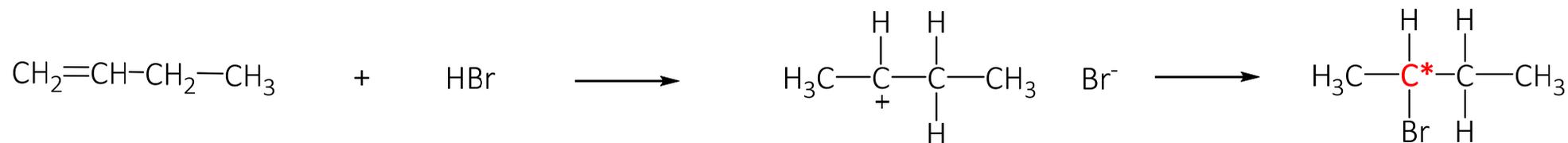
Qual è il prodotto principale ottenuto per **addizione di HBr** ai seguenti composti?



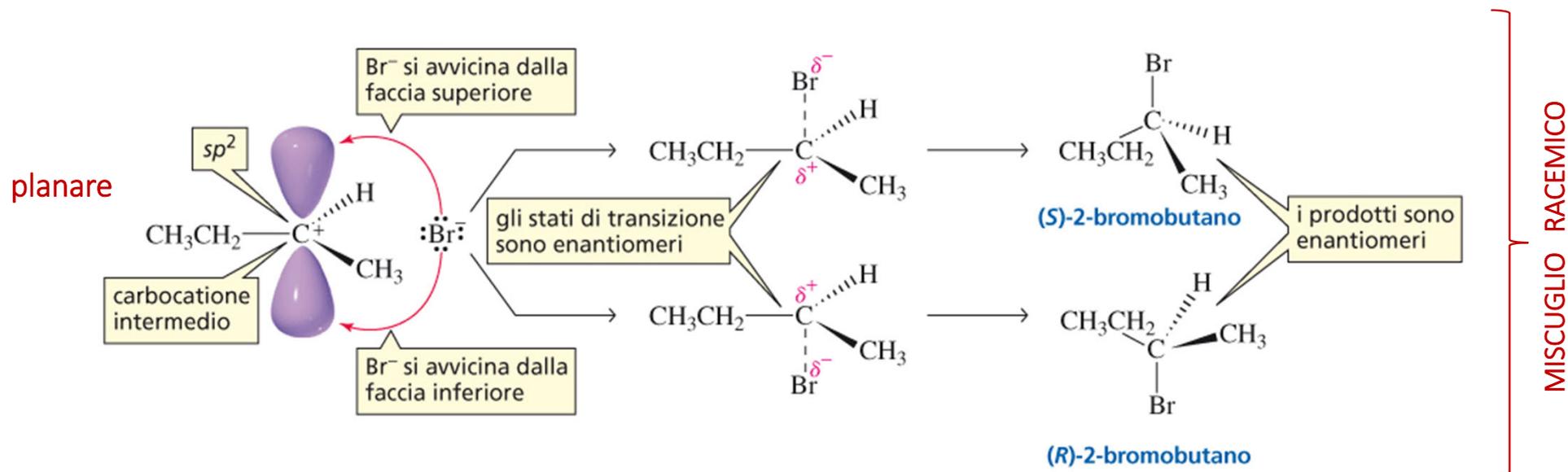
Quale alchene si dovrebbe utilizzare per sintetizzare 2-bromo pentano?



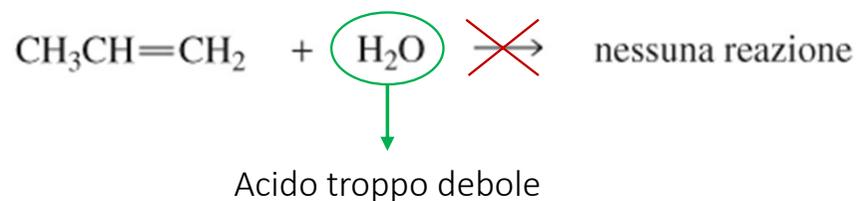
STEREOCHIMICA nelle REAZIONI di ADDIZIONE a un ALCHENE



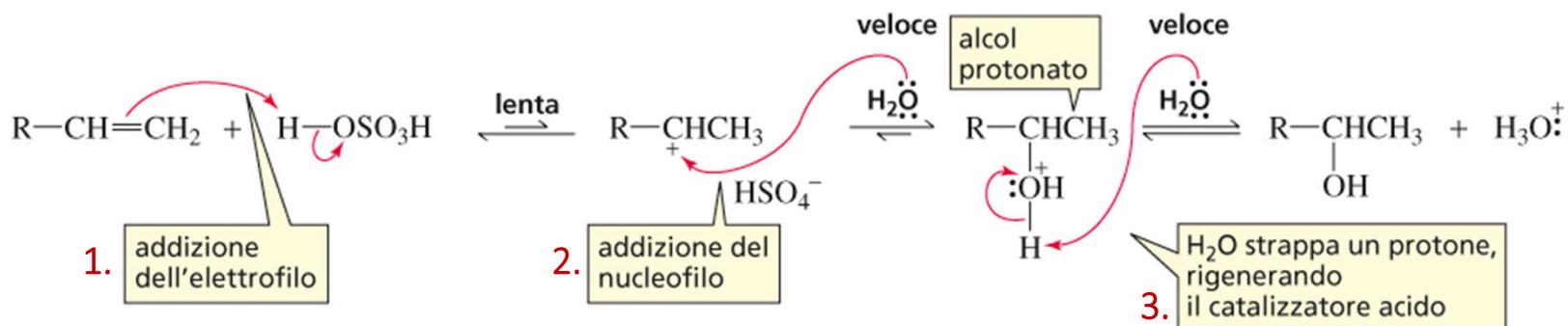
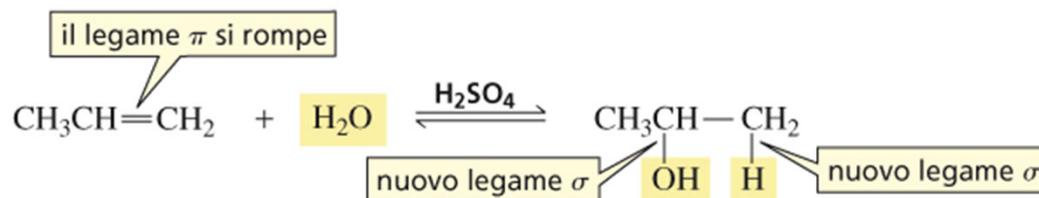
L'elettrofilo (H^+) si addiziona $\text{C } sp^2$ che presenta il maggior numero di atomi di idrogeno



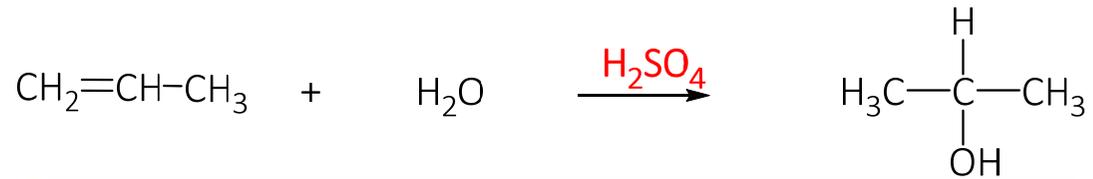
ADDIZIONE di H₂O a un ALCHENE (IDRATAZIONE)



NON C'È L'ELETTROFILO che può dar inizio alla reazione addizionandosi all'alchene

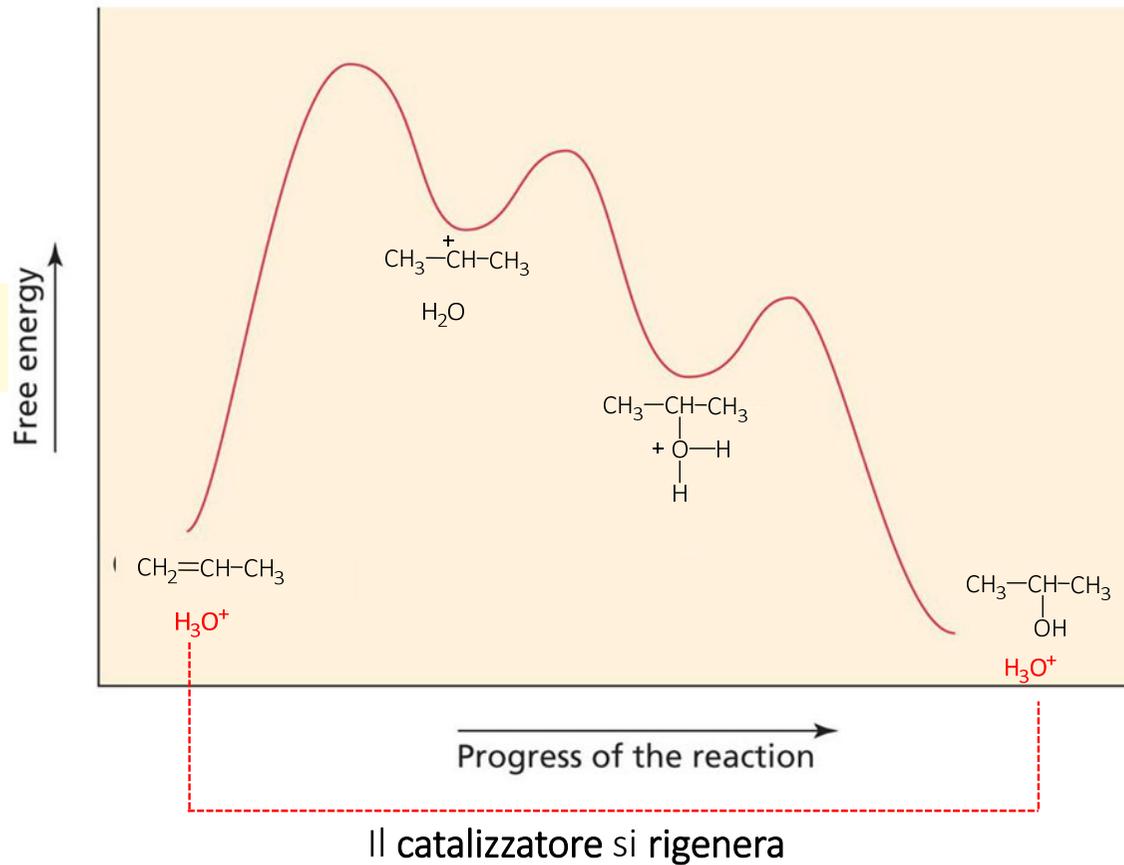


Addizione di un elettrofilo al C sp² meno sostituito e addizione del nucleofilo all'altro C sp²



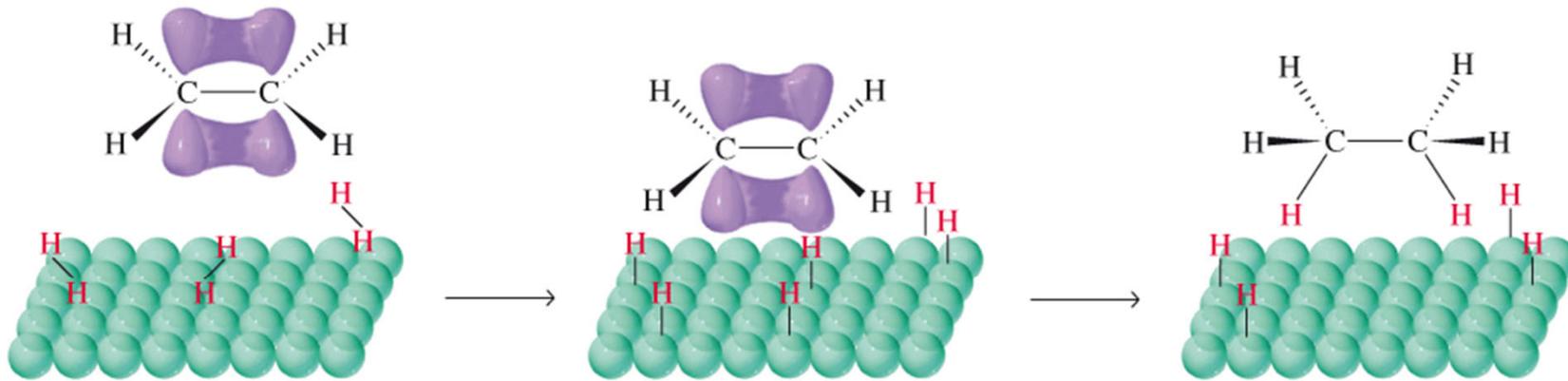
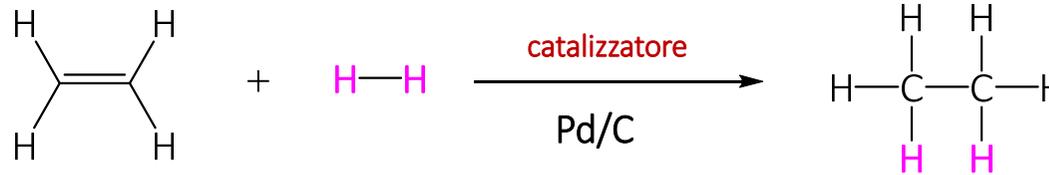
addizione acido-catalizzata di H_2O a un alchene

controione HSO_4^- è in concentrazione troppo bassa per competere con H_2O



IDROGENAZIONE di un ALCENE

È una reazione di **RIDUZIONE**
- aumenta il n di legami C-H



Le molecole di idrogeno si adsorbono sulla superficie del catalizzatore e interagiscono con gli atomi del metallo

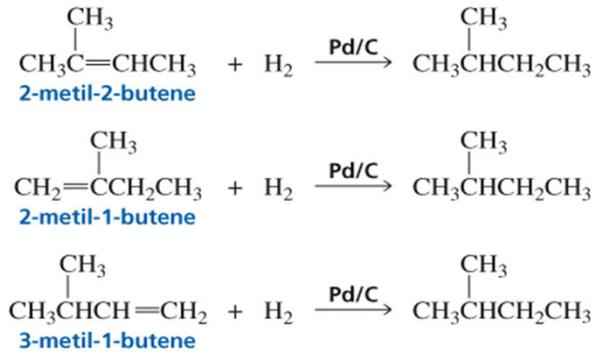
La molecola dell'alchene si avvicina alla superficie del catalizzatore

Il legame π tra i due atomi di carbonio è sostituito da due legami σ C-H

Idrogenazione è una reazione **STEREOSELETTIVA**:
se si possono formare stereoisomeri l'isomero *cis* si forma in modo preponderante

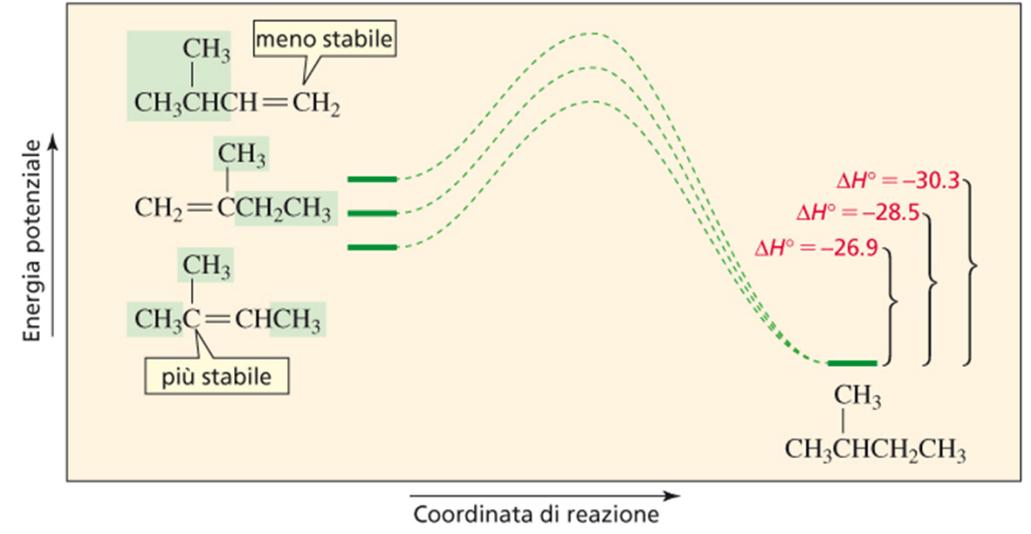
L' **IDROGENAZIONE** degli alcheni è una **REAZIONE ESOTERMICA** perché porta a composti più stabili: gli alcani.

Il calore sviluppato nella reazione di idrogenazione può essere usato per valutare la stabilità dell'alchene (un metodo alternativo alla misura del calore di combustione)

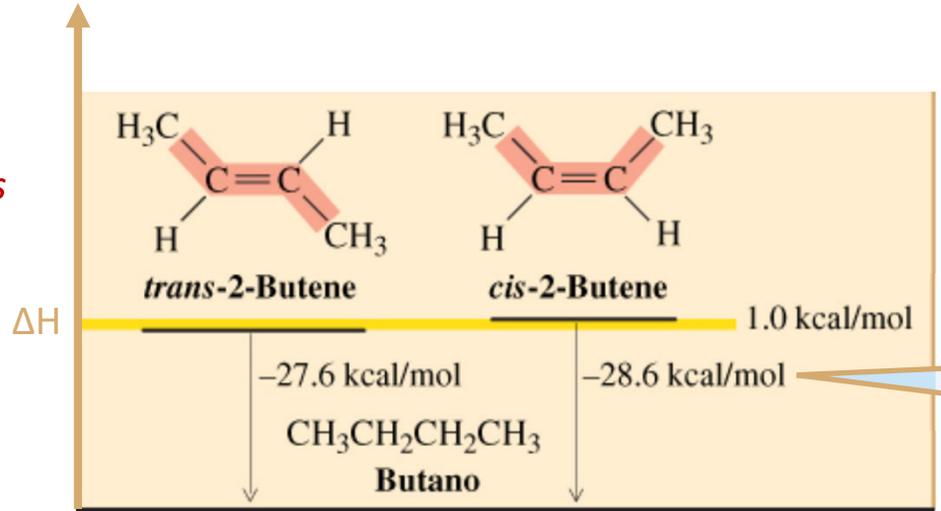


Calore di idrogenazione ΔH° (kcal/mol)

26.9 kcal/mol	-26.9
28.5 kcal/mol	-28.5
30.3 kcal/mol	-30.3



Nel caso di alcheni di-sostituiti l'**isomero trans** è più stabile del **cis**

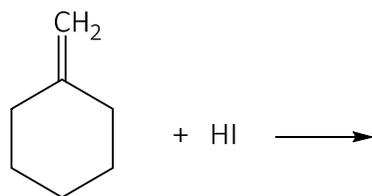


Calore di idrogenazione più alto, più calore rilasciato nella reazione, l'energia iniziale dell'alchene *cis* è maggiore (alchene *cis* meno stabile)

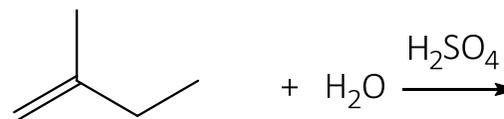
Maggiore tensione sterica tra i due sostituenti dalla stessa parte del doppio legame

Esercizi

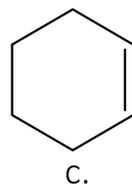
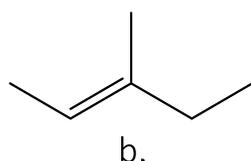
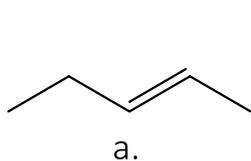
1. Disegna la formula di struttura e assegna il nome per il prodotto principale della seguente reazione di addizione a un alchene:



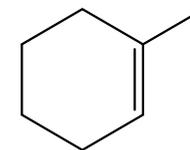
2. Disegna la formula di struttura del prodotto della seguente reazione di idratazione di un alchene:



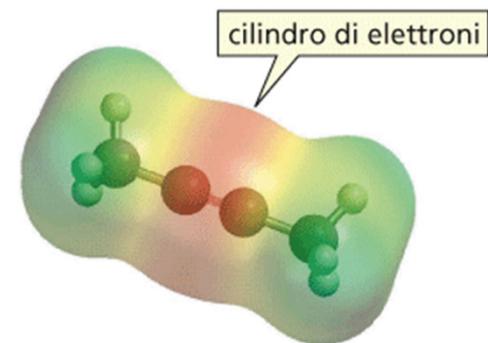
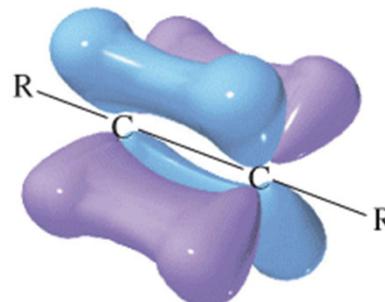
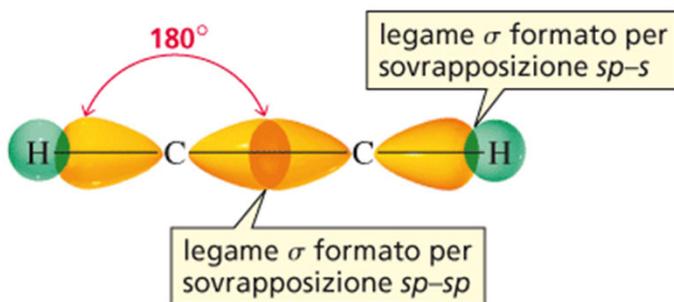
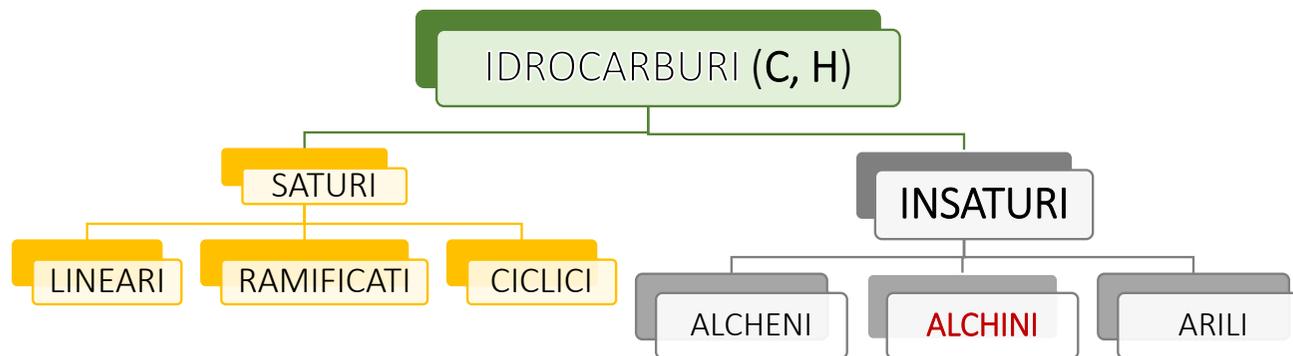
3. Disegna le formule di struttura dei carbocationi ottenuti per addizione di HCl ai seguenti alcheni:



4. Data la coppia di composti scegli quello che reagisce più velocemente con HI, disegna la formula di struttura del prodotto principale:



ALCHINI
ALCHINI



Nomenclatura IUPAC

Radice nome alcano-INO

Proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi insaturi

- ✓ INSOLUBILI IN ACQUA, SOLUBILI IN SOLVENTI APOLARI
- ✓ PUNTO DI EBOLLIZIONE AUMENTA AL CRESCERE DEL PESO MOLECOLARE
- ✓ ALCHINI PER LA LORO STRUTTURA HANNO INTERAZIONI DI VAN DER WAALS PIÙ FORTI, QUINDI PUNTI DI EBOLLIZIONE PIÙ ELEVATI DELL' ALCHENE CON STESSO NUMERO DI C
- ✓ REATTIVITÀ SIMILE A QUELLA DEGLI ALCHENI