

# Reattività

La **natura nucleofila** è data da doppietti elettronici facilmente disponibili ad essere ceduti e questi sono ovviamente quelli ad alta energia

**Gli elettroni di coppie non condivise sono disponibili ad essere ceduti**

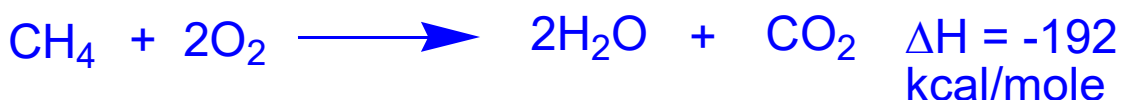
**Gli elettroni molecolari  $\pi$  sono a più alta energia dei  $\sigma$  e quindi sono più disponibili ad essere ceduti**

La **natura elettrofila** è data dalla disponibilità ad accettare doppietti elettronici e quindi è individuabile in quei siti molecolari che hanno una deficienza di elettroni, cioè sono caratterizzati da un  $\delta^+$  o da una carica positiva piena

Le molecole polari presentano siti con un eccesso di elettroni ( $\delta^-$ ) e siti con un difetto di elettroni ( $\delta^+$ ) per cui in esse è facile identificare un sito nucleofilo ed uno elettrofilo

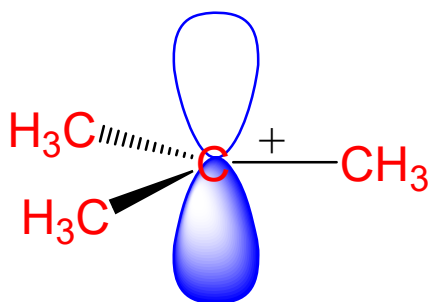
---

**Gli alcani** che sono molecole poco polari sono in generale **poco reattivi**. La reazione più importante degli alcani è la combustione, cioè un'ossidazione che produce calore





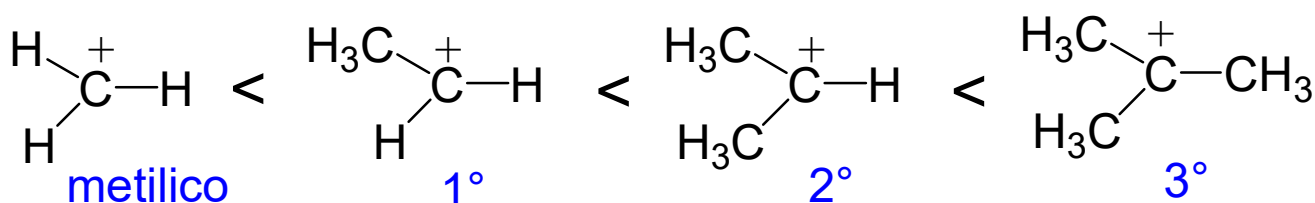
# Geometria e stabilità dei carbocationi



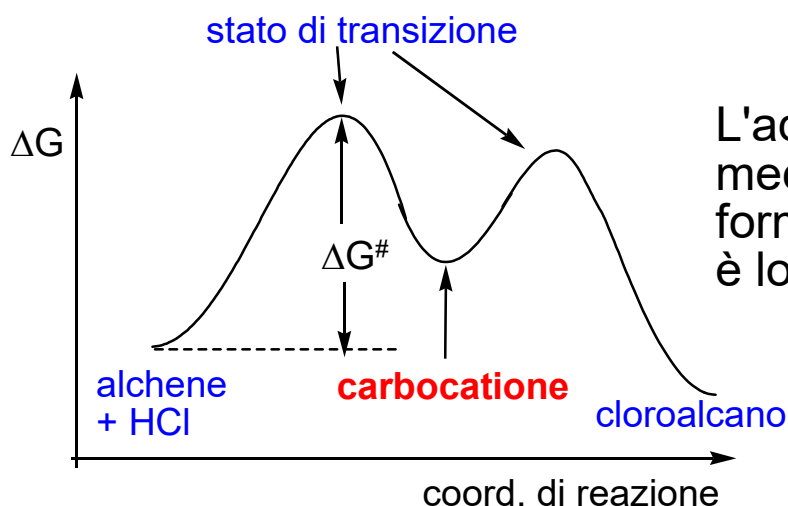
Il carbonio dei carbocationi è ibridato  $sp^2$ , per cui i tre sostituenti sono tutti nello stesso piano e formano angoli di  $120^\circ$ , l'orbitale p non ibridizzato è perpendicolare a questo piano ed è vuoto

## carbocatione *terz*-butilico

stabilità crescente dei carbocationi



L'aumentata stabilità dei carbocationi all'aumentare della sostituzione alchilica è dovuta all'aumentata dispersione della carica su un volume più ampio

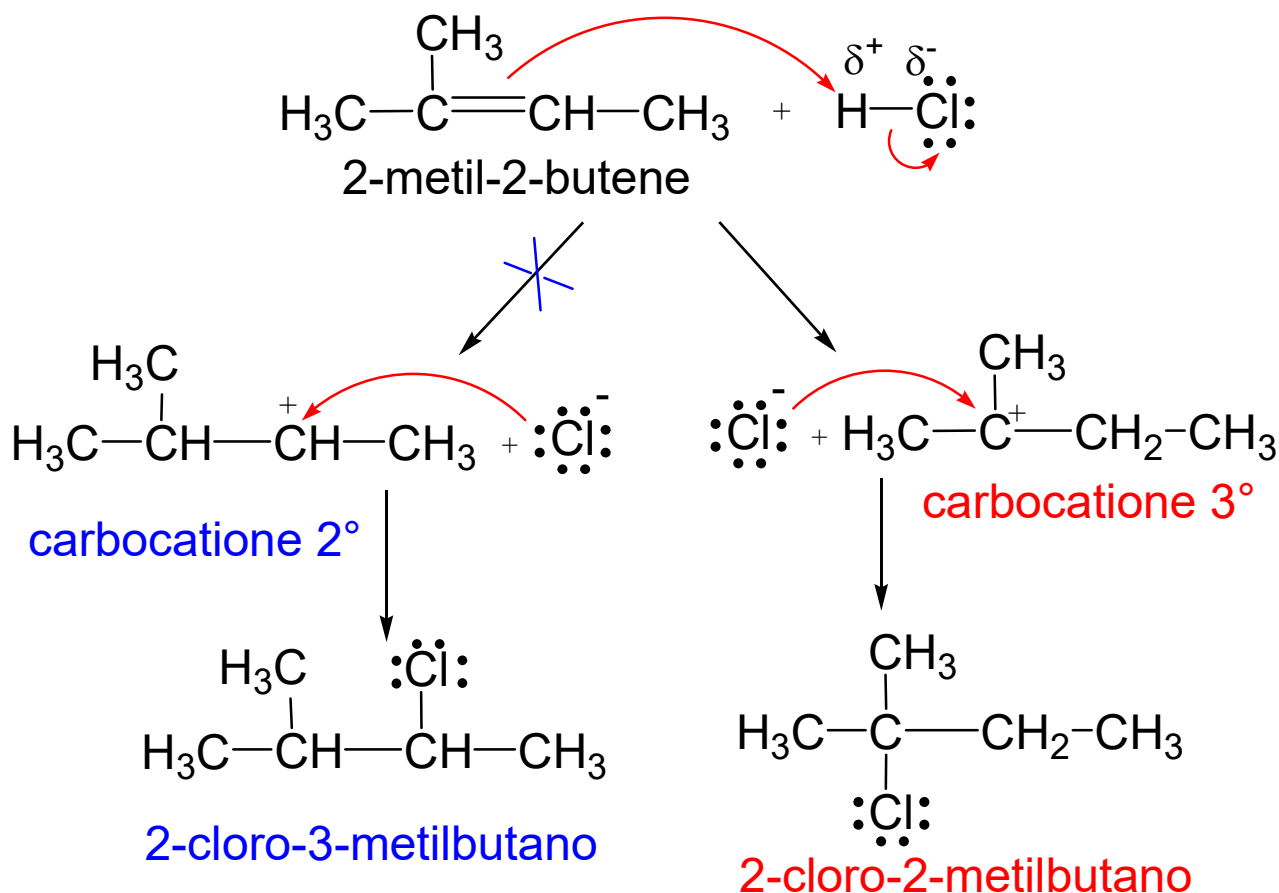
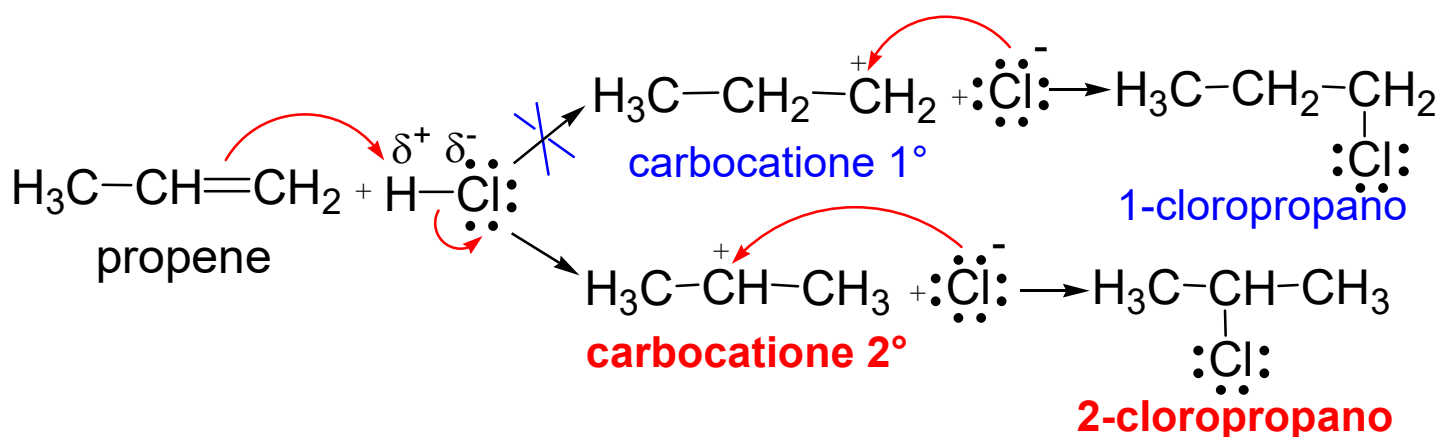


L'aggiunta elettrofila ha un meccanismo a stadi dove la formazione del carbocatione è lo stadio lento

Più è stabile il carbocatione più esso si forma velocemente

## Regioselettività dell'addizione elettrofila

Teoricamente, l'addizione di  $H^+$  può avvenire su ciascuno dei due carboni  $sp^2$  del doppio legame



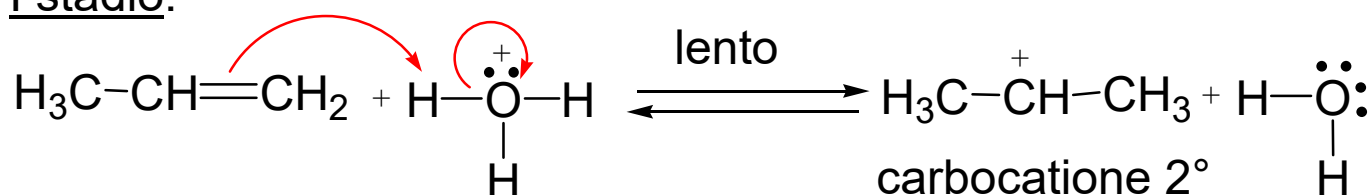
Il preferenziale attacco di un reattivo su uno specifico sito molecolare e quindi la formazione preferenziale di un isomero costituzionale rispetto ad un altro si dice regioselettività.

L'addizione di  $H^+$  sugli alcheni è quindi regioselettiva

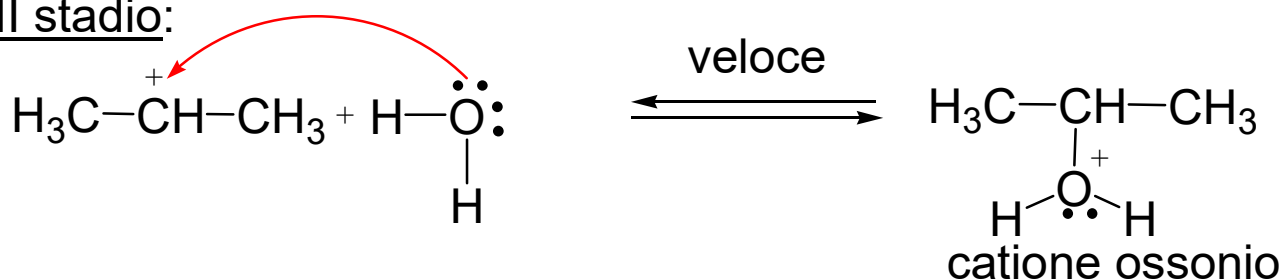
## Addizione di H<sub>2</sub>O agli alcheni. Catalisi

Il meccanismo è simile a quello dell'addizione di HCl solo che in questo caso l'elettrofilo è H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, la cui concentrazione è aumentata dalla presenza dell'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che funziona da catalizzatore. La reazione, quindi, procede con catalisi acida

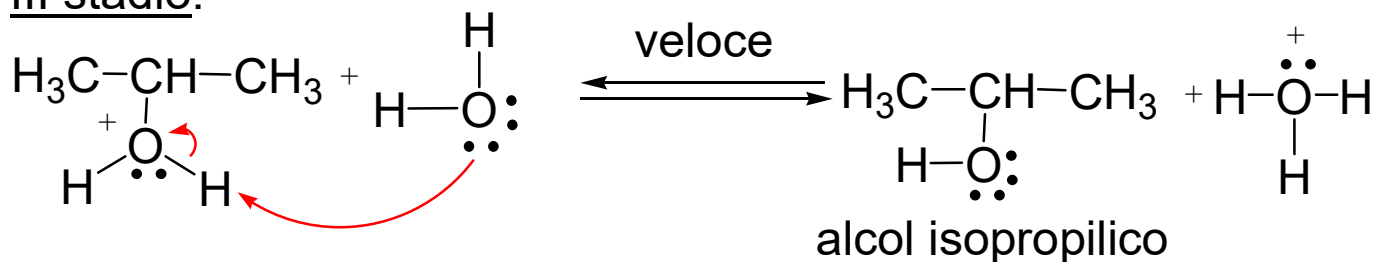
I stadio:



II stadio:



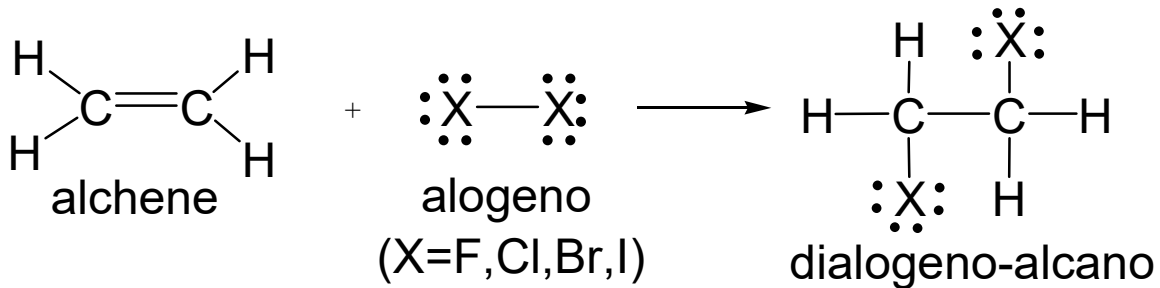
III stadio:



Un catalizzatore è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione senza alterarne la posizione dell'equilibrio e, di solito, non viene consumato durante la reazione, cioè viene ripristinato durante la reazione stessa

Gli enzimi sono i catalizzatori che permettono la realizzazione delle reazioni nei sistemi biologici a temperatura fisiologica

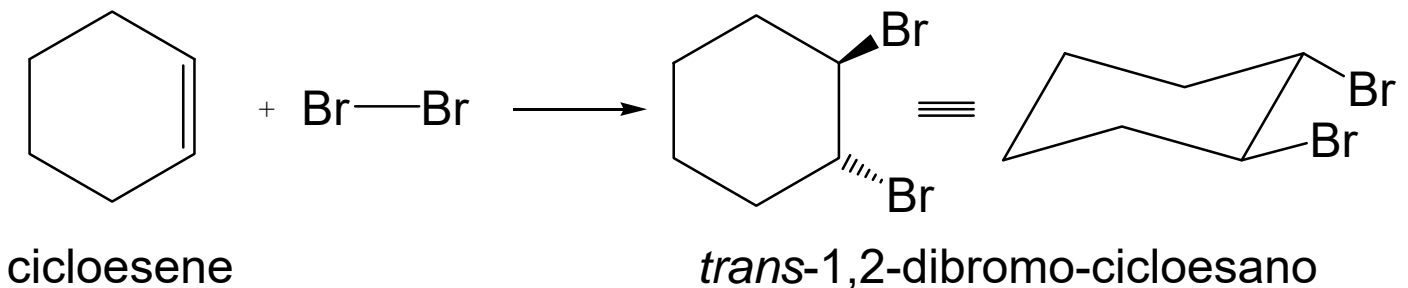
## Addizione di alogeni



Br<sub>2</sub> (rosso) in CCl<sub>4</sub>

dialogeno-alcano (incolore) in CCl<sub>4</sub>

} addizione di bromo in CCl<sub>4</sub>  
è un test colorimetrico per il  
doppio legame C=C

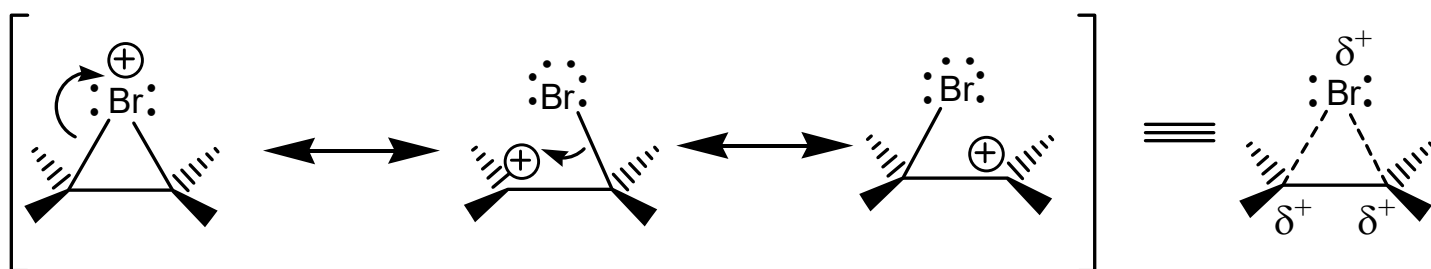
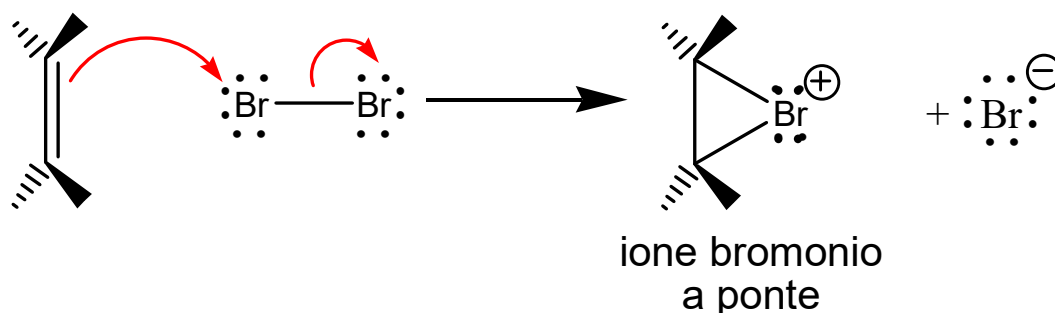


Il doppio legame è planare e questo determina l'esistenza di due facce della molecola. Se l'addizione dei due Br su ciascun carbonio avviene sulla stessa faccia della molecola si dice che l'addizione è *sin*, se avviene su facce opposte si dice che l'addizione è *anti*

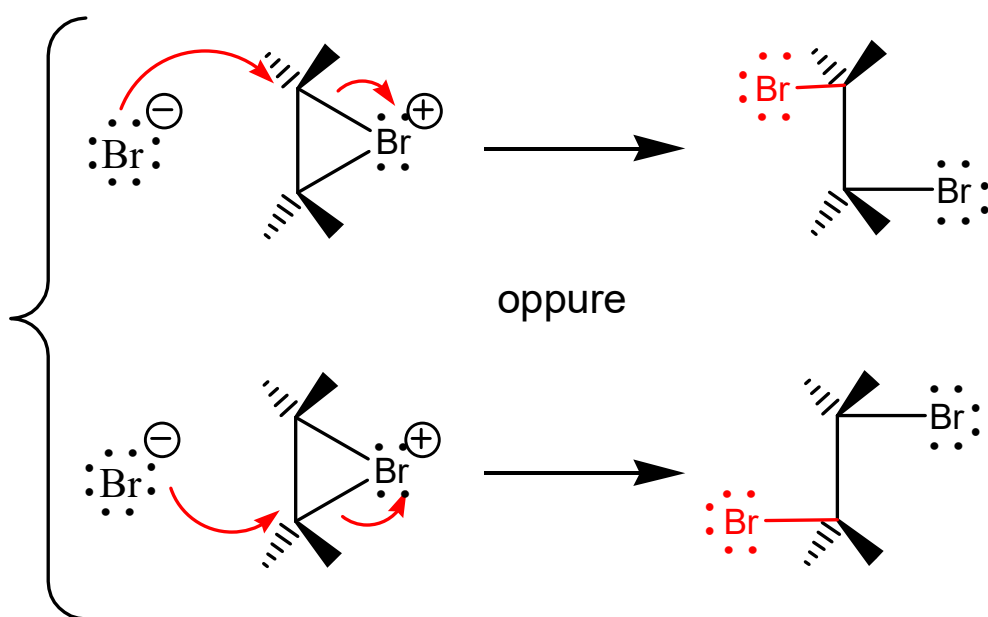
Quando, potendosi formare più di uno stereoisomero, se ne forma uno (o più di uno) prevalentemente, si dice che la reazione è **stereoselettiva**. In particolare, l'addizione di alogeno al doppio legame possiede **stereoselettività anti**

# MECCANISMO DI REAZIONE

I stadio:



II stadio:

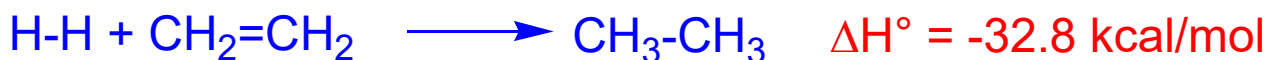


Il meccanismo di reazione a due stadi attraverso un **intermedio a ponte** spiega la **stereoselettività anti** della reazione.



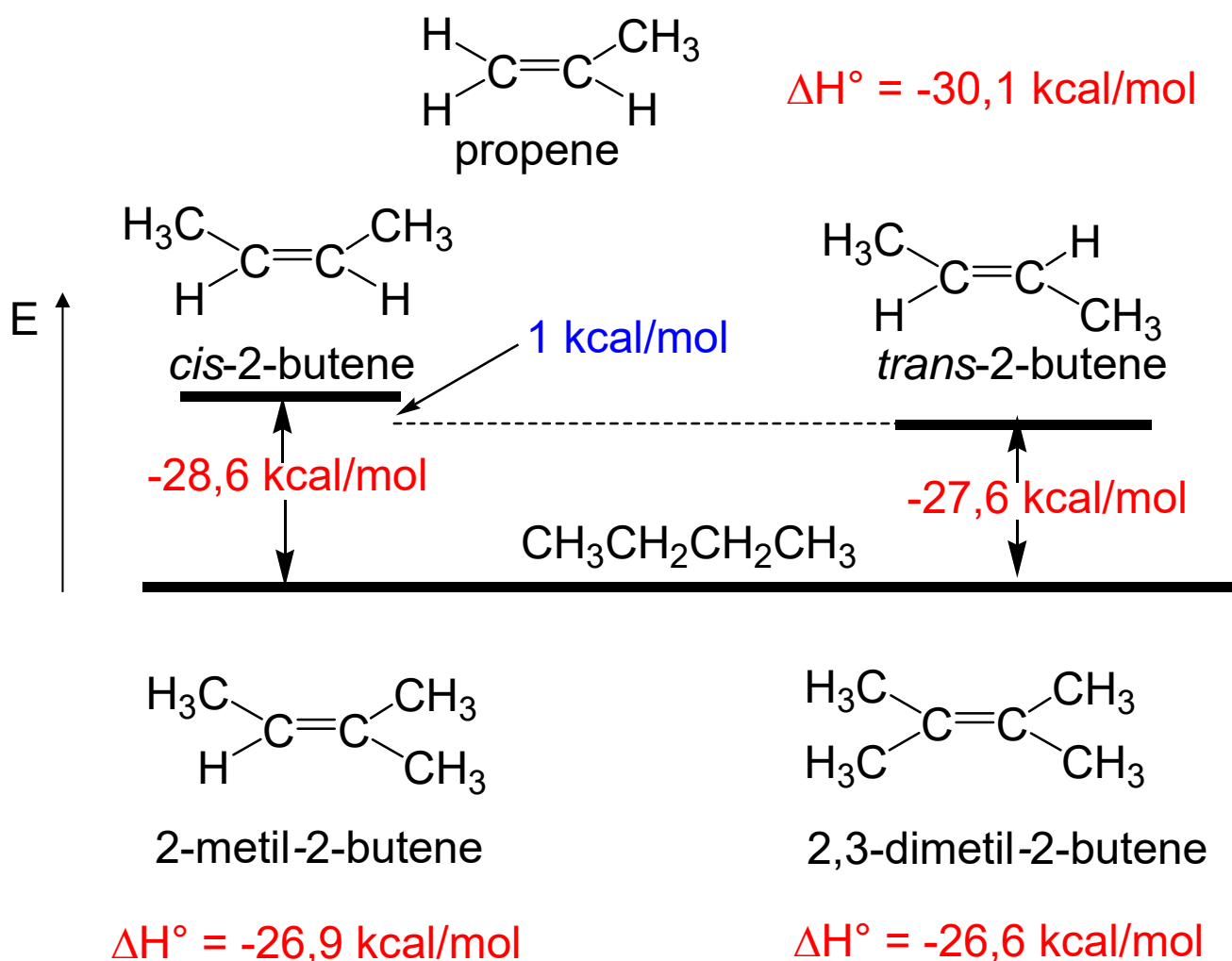
## Calore di idrogenazione. Stabilità degli alcheni

La riduzione di un alchene ad un alcano è un processo esotermico



$\Delta H^\circ$ : calore di idrogenazione

Più l'alchene è stabile minore sarà il calore sviluppato nella idrogenazione



L'alchene è tanto più stabile quanto maggiore è il numero di sostituenti diversi dall'idrogeno sui due atomi di carbonio del doppio legame