

Classificazione delle reazioni organiche

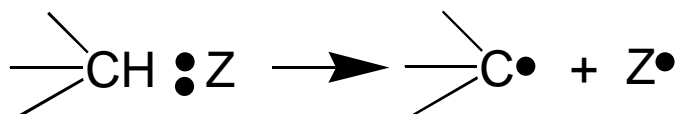
2) in base al tipo di meccanismo

concertata { **senza** la formazione di **intermedi**, in un unico stadio quindi con un **solo** stato di transizione

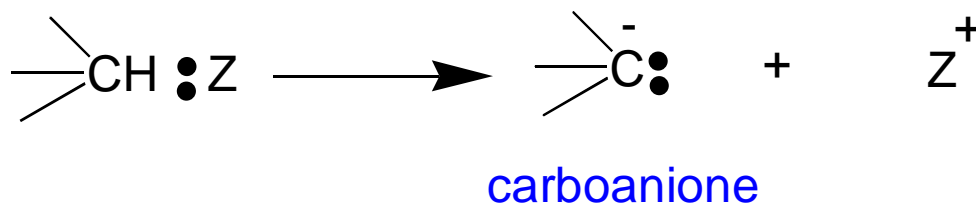
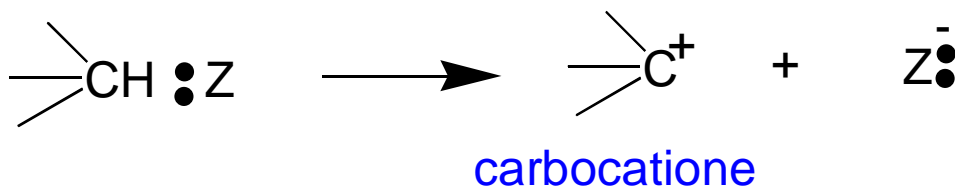
a stadi { **con** formazione di **intermedi** e **più** stati di transizione

Intermedi più comuni

radicali specie aventi elettroni spaiati ottenute da scissioni **omolitiche** del legame



ionici ottenuti per scissione **eterolitica** del legame

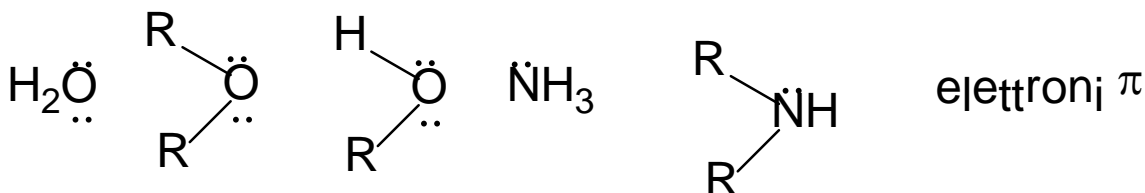
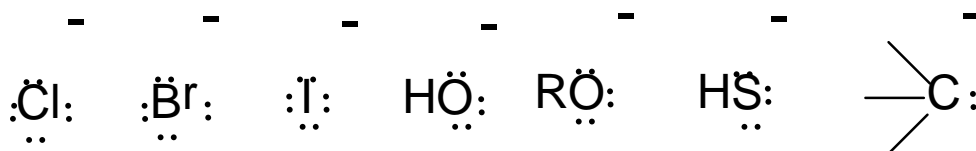


Classificazione delle reazioni

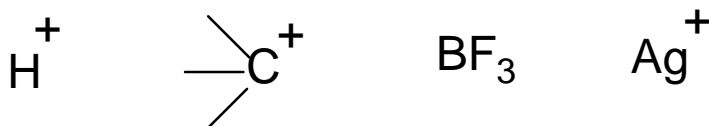
3) in base alla natura del reattivo

nucleofila { quando il reattivo porta l'attacco sul substrato con un doppietto elettronico isolato o di legame ad alta energia. Di fatto è anche una **base**

nucleofili più comuni:



elettrofila { quando il reattivo va alla ricerca di doppietti. Di fatto è anche un **acido**



Come una base reagirà con una specie che si comporta da acido e viceversa, così:

reattivo nucleofilo $\xrightarrow{\text{reagirà con}}$ **substrato elettrofilo**

reattivo elettrofilo $\xrightarrow{\text{reagirà con}}$ **substrato nucleofilo**

Quindi anche per i substrati si può identificare una natura nucleofila o elettrofila, in particolare gli atomi che nel substrato esplicano questa azione saranno il bersaglio del reattivo di natura opposta

La tendenza di un nucleofilo a reagire con un elettrofilo, e viceversa, è la principale forza motrice delle reazioni chimiche

Reattività

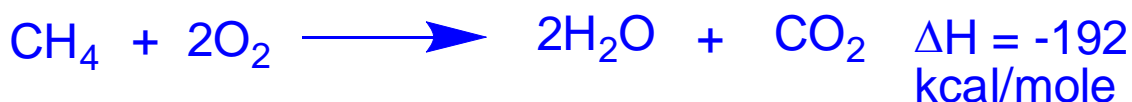
La **natura nucleofila** è data da doppietti elettronici facilmente disponibili ad essere ceduti e questi sono ovviamente quelli ad alta energia

Gli elettroni molecolari σ sono a più bassa energia dei π

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 δ^+ o da una carica positiva piena

Le molecole polari presentano siti con un eccesso di elettroni (δ^-) e siti con un difetto di elettroni (δ^+) 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 una ossidazione che produce calore



La reattività di un composto organico è quindi essenzialmente quella del suo gruppo funzionale, caratterizzato di solito da elettroni ad alta energia e/o da deficienze di elettroni.

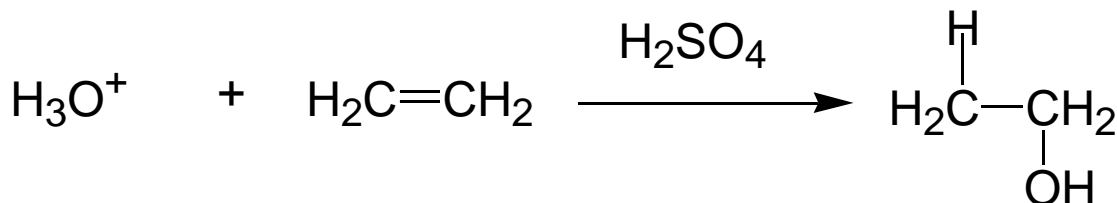
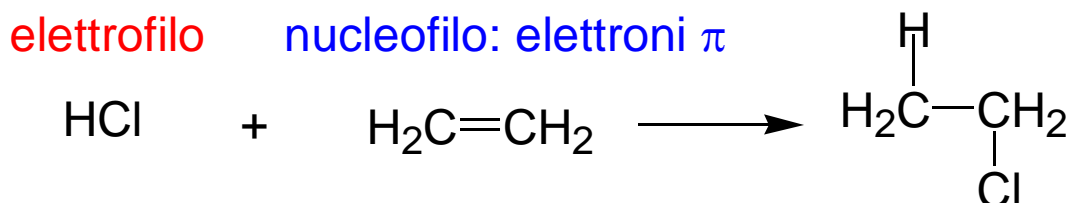
Lo scheletro carbonioso saturo comunque influenza la reattività del gruppo funzionale sia per effetti elettronici (induttivi o di risonanza) che sterici, cioè di ingombro spaziale dovuto alle sue dimensioni

Reattività degli alcheni

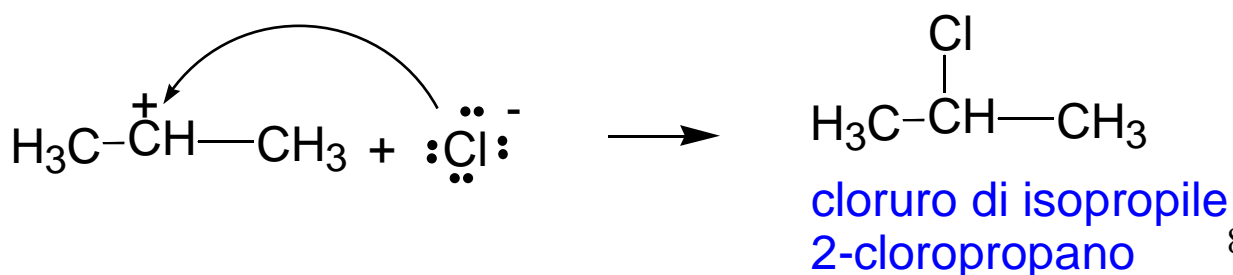
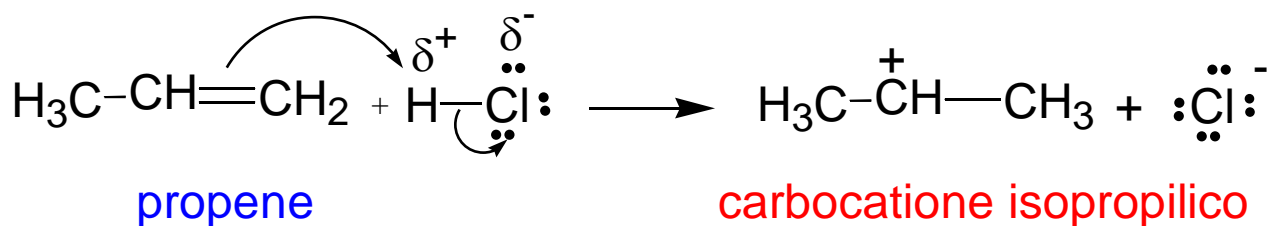
Il gruppo funzionale degli alcheni è costituito dal doppio legame C=C, che si rompe piuttosto facilmente essendo formato da elettroni π ad energia più alta degli elettroni σ , che formano il legame singolo

Pertanto gli alcheni sono dei composti di natura nucleofila, disponibili a cedere il doppietto elettronico del legame π a molecole di natura elettrofila che si addizionano saturando il doppio legame. La classica reazione degli alcheni è :

l'addizione elettrofila

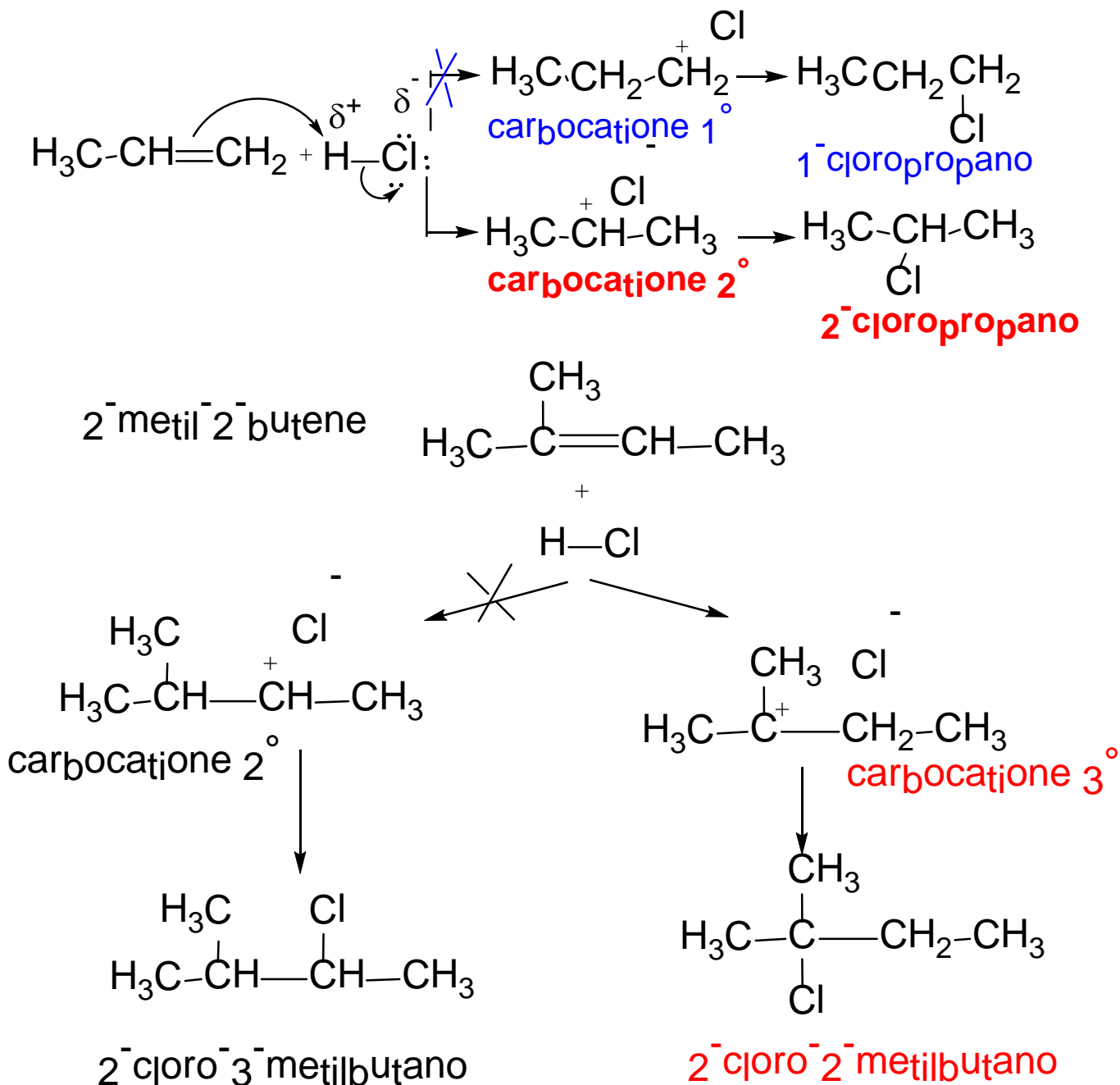


Il meccanismo è a stadi e prevede la formazione di un intermedio carbocationico



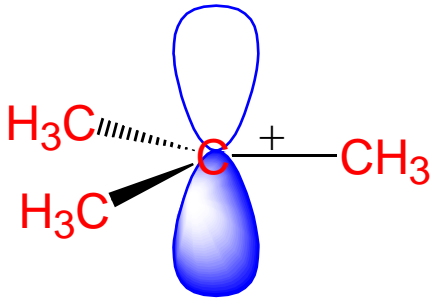
Regioselettività dell'addizione elettrofila

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 del protone sugli alcheni è quindi regioselettiva

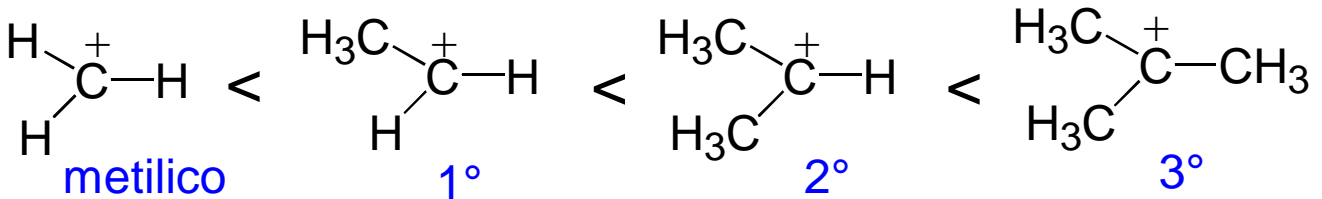
Geometria e stabilità dei carbocationi



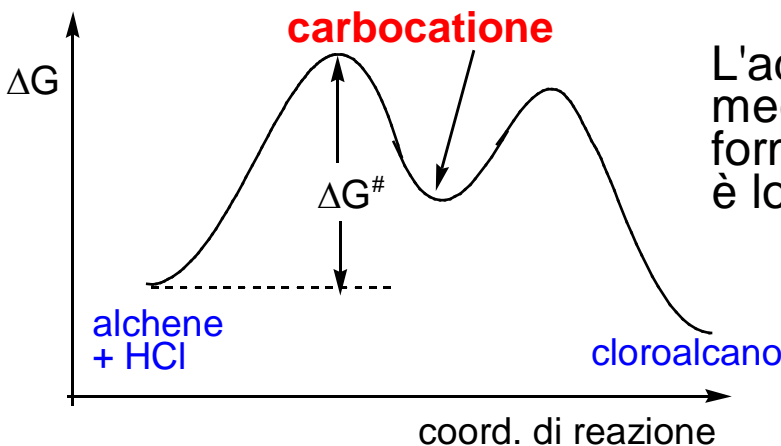
Il carbonio dei carbocationi è ibridato sp^2 , per cui i tre sostituenti sono tutti nello stesso piano e formano angoli di 120° , l'orbitale p non ibridizzato è perpendicolare a questo piano ed è vuoto

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

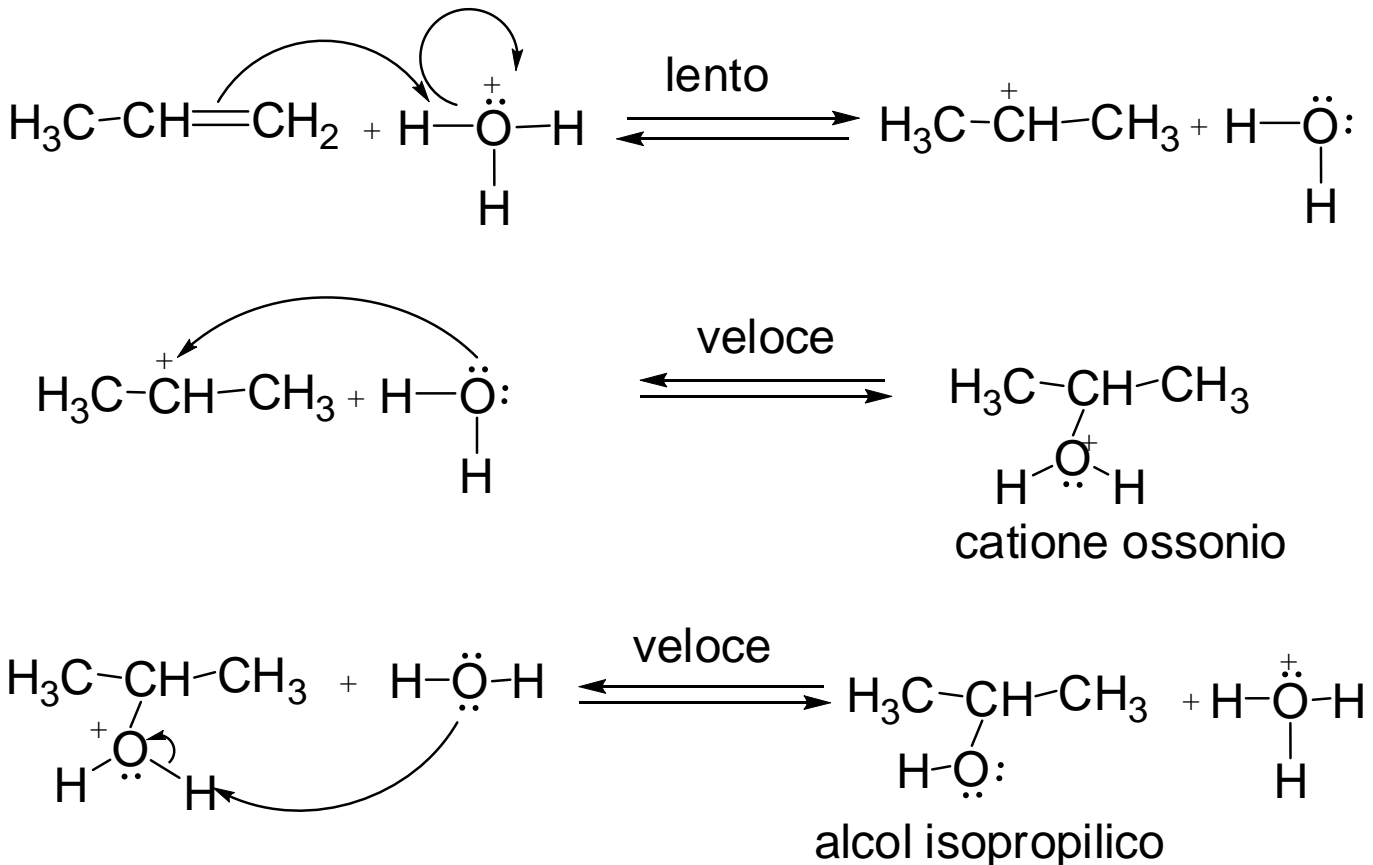


L'aggiunta elettrofila ha un meccanismo a stadi dove la formazione del carbocatione è lo stadio lento

Più è stabile il catione più esso si forma velocemente ecco perchè la reazione è regioselettiva, cioè dei due isomeri costituzionali possibili si ottiene solo, o preferenzialmente, quello che si forma più velocemente

Addizione di H₂O agli alcheni. Catalisi

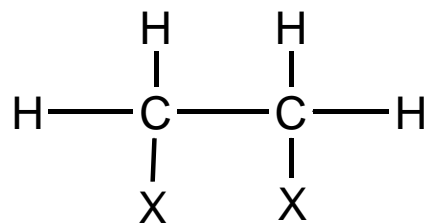
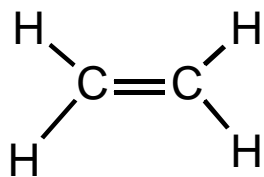
Il meccanismo è simile a quello dell'addizione di HCl solo che in questo caso l'elettrofilo è H₃O⁺, la cui concentrazione è aumentata dalla presenza dell'H₂SO₄ che funziona da catalizzatore. La reazione, quindi, procede con catalisi acida



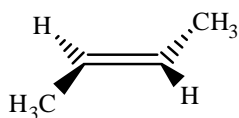
Un catalizzatore è una sostanza che aumenta la velocità di una reazione senza alterarne la posizione dell'equilibrio e, di solito, non viene consumato durante la reazione, cioè viene ripristinato durante la reazione stessa

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

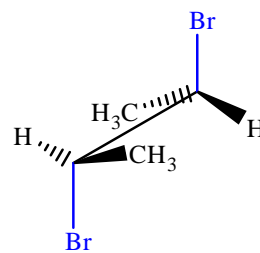
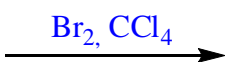
ADDIZIONE DI ALOGENI



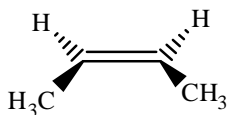
test colorimetrico
per il doppio legame



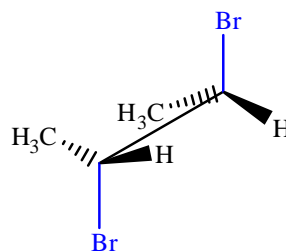
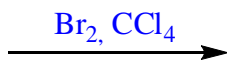
trans-2-butene



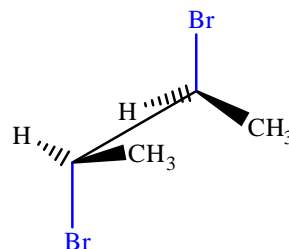
meso-2,3-dibromobutano



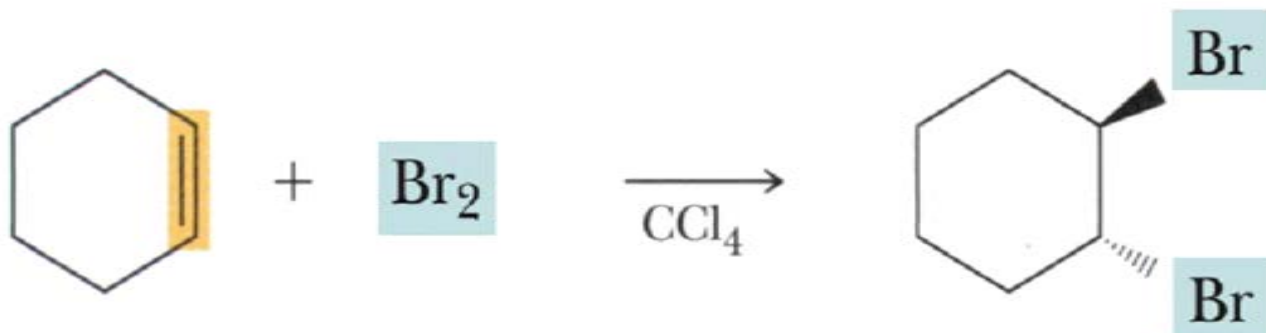
cis-2-butene



enantiomeri-2,3-dibromobutano



ADDIZIONE DI ALOGENI

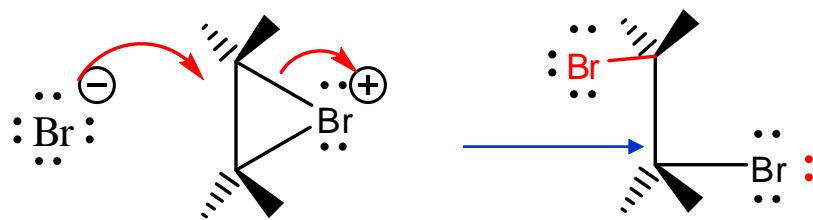
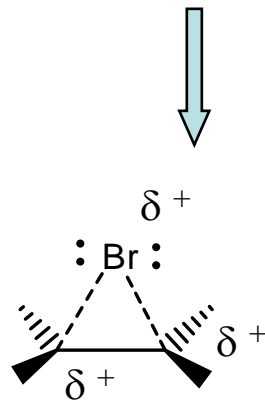
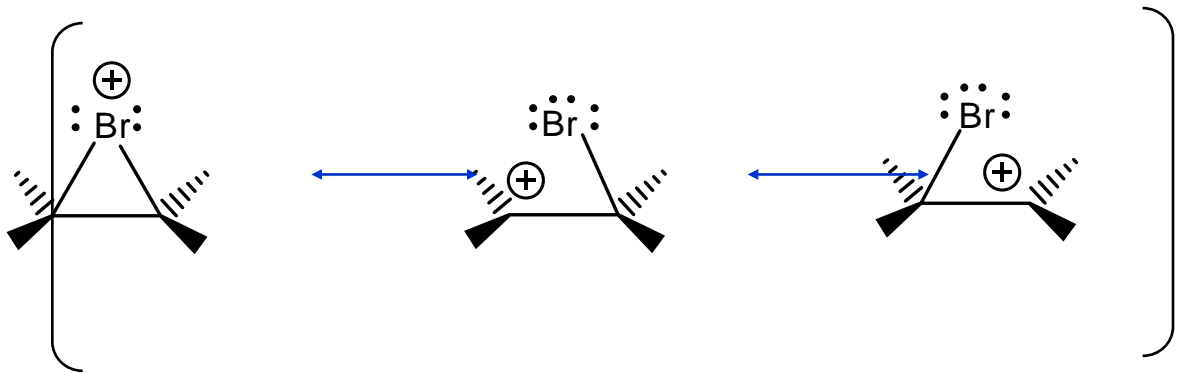


cicloesene

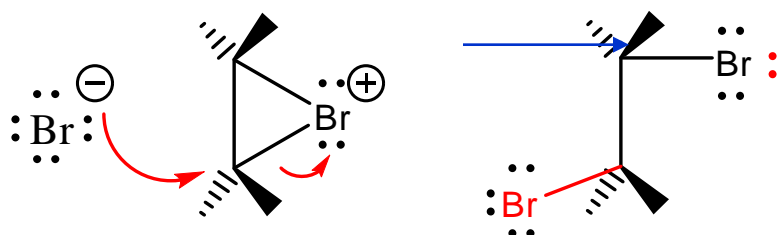
trans-1,2-
dibromocicloesano

È questa una reazione **STEREOSELETTIVA**
perchè porta al solo stereoisomero *trans*

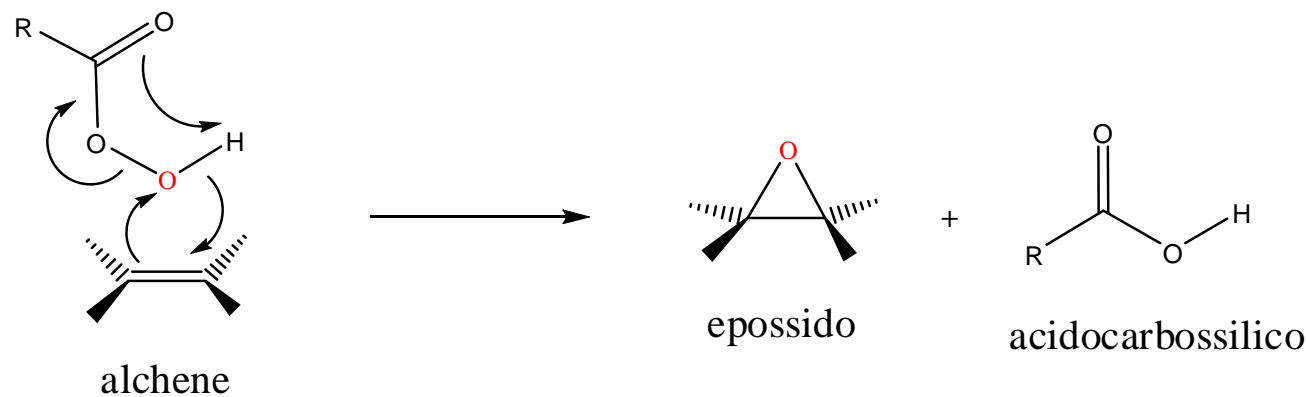
MECCANISMO DI REAZIONE



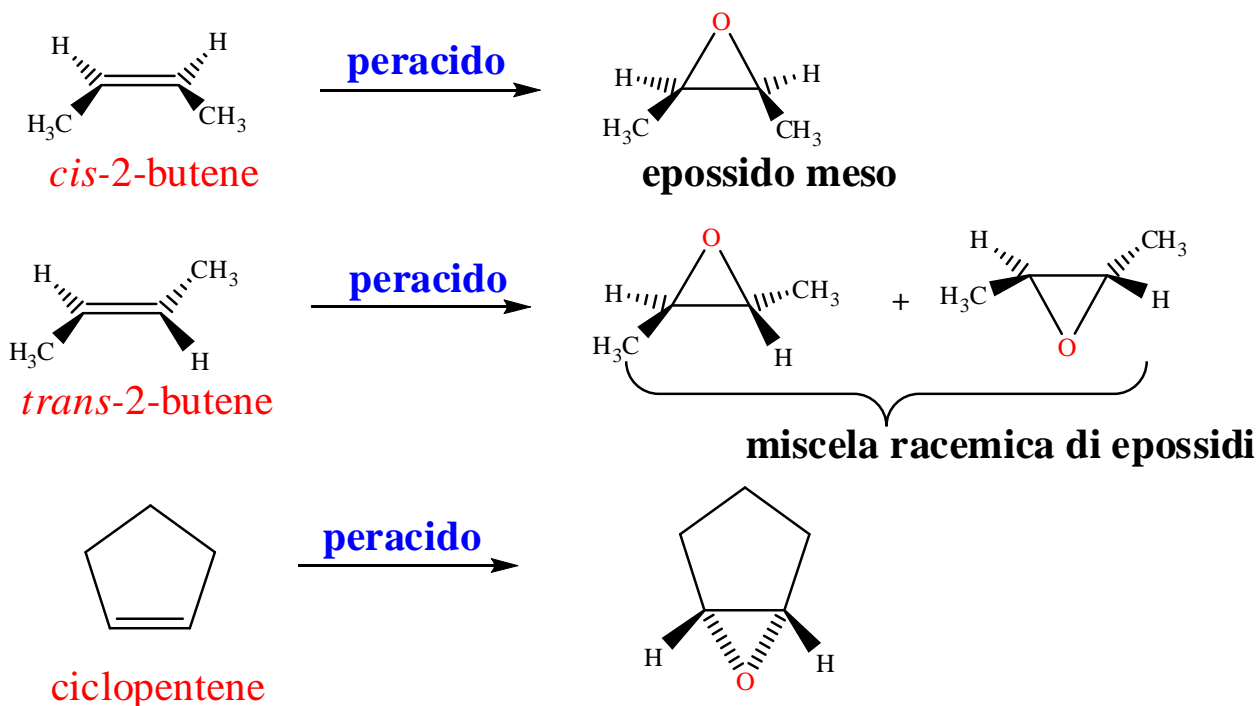
oppure



REAZIONI DI OSSIDAZIONE: PREPARAZIONE DI EPOSSIDI

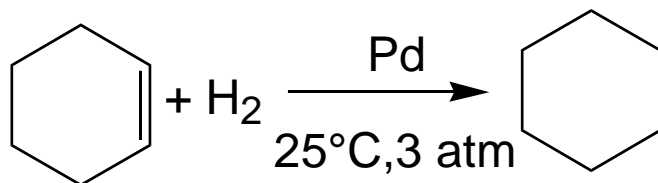


SELETTIVITA' DELL'EPOSSIDAZIONE

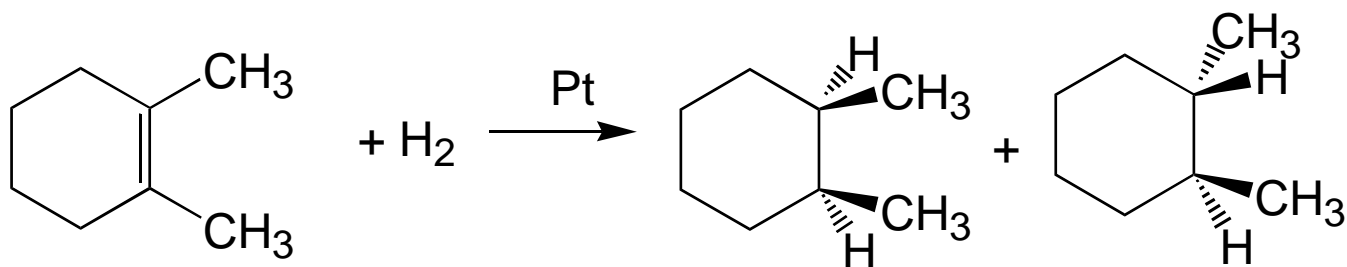


Idrogenazione degli alcheni ad alcani

Quando, potendosi formare più stereoisomeri, se ne formano uno o più prevalentemente si dice che la reazione è **stereoselettiva**



La idrogenazione catalitica degli alcheni è stereoselettiva



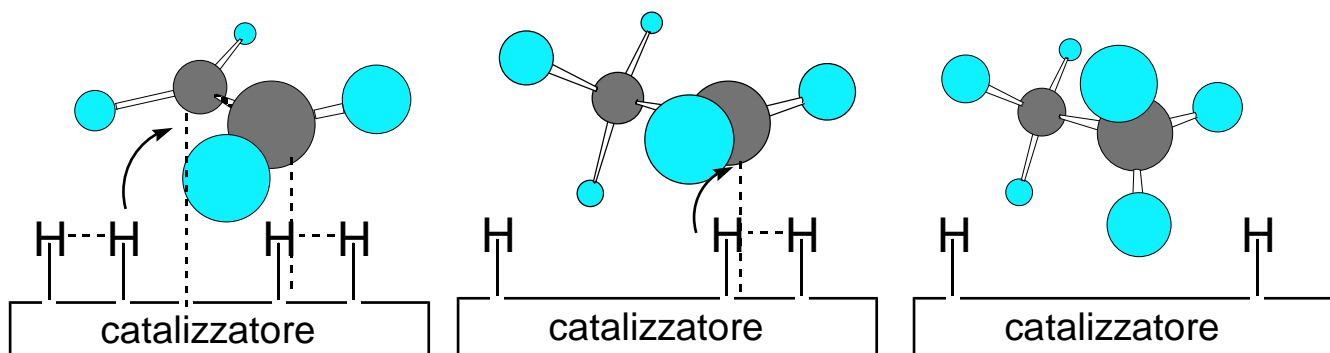
1,2-dimetilcicloesene

70% *cis*-

30% *trans*-

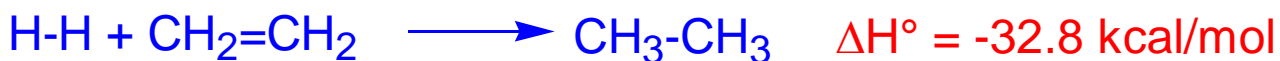
1,2-dimetilcicloesano

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



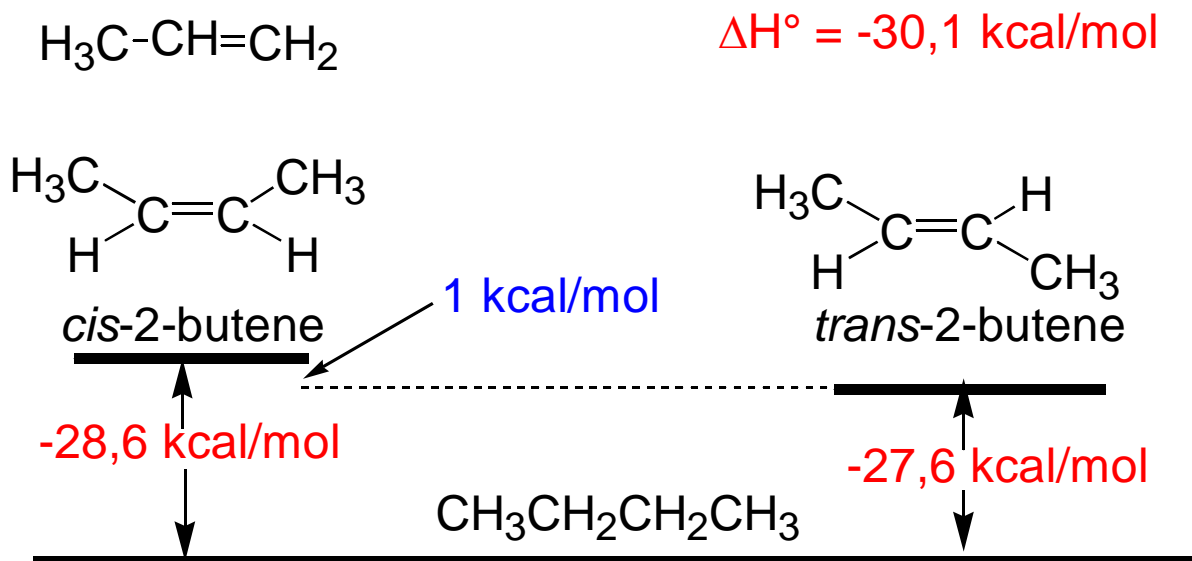
Calore di idrogenazione. Stabilità degli alcheni

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



ΔH° : calore di idrogenazione

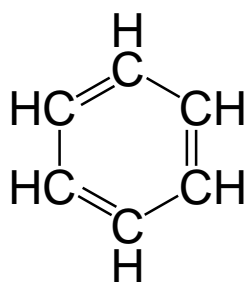
Più l'alchene è stabile minore sarà il calore sviluppato nella idrogenazione



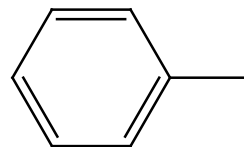
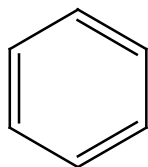
Idrocarburi aromatici

Idrocarburi ciclici contenenti doppi legami alternati a legami singoli e dotati di particolare stabilità per cui non danno reazioni di addizione, pur essendo insaturi.

Tutti i carboni sono ibridati sp^2



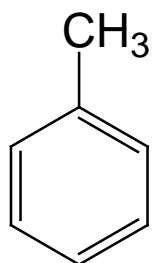
benzene



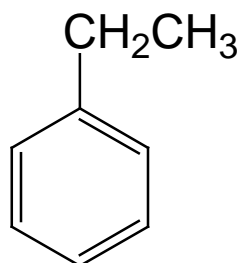
fenile

Alchil benzeni = Areni

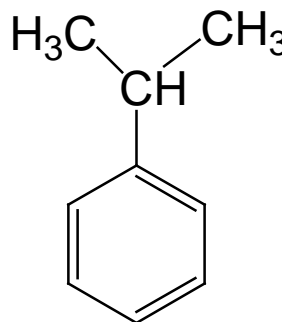
il residuo è indicato con **Ar**



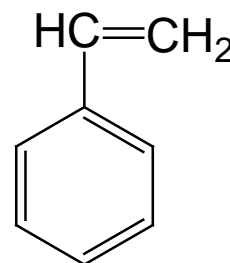
metil benzene
toluene



etilbenzene

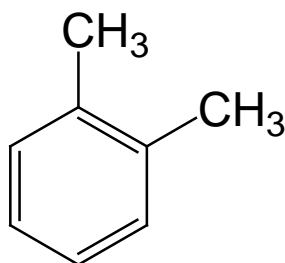


isopropilbenzene

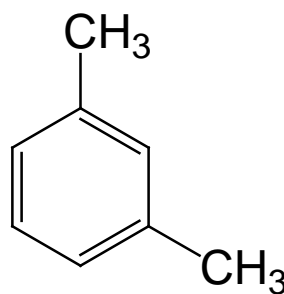


stirene

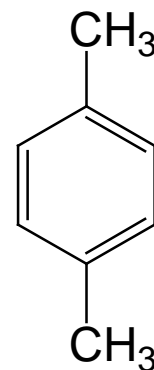
dimetilbenzeni



orto



meta



para 95