Chimica
Organica I (I parte)
(A. Capozzuso)

MASTER COPY
Tel. 388/9837745

* IDROCARBURI

Sono molecole composte solo da C e H, che sono spesso usati come fonte di partenza per molecole a più alto valore aggiunto (composti più FUNZIONALIZZATI)
GLI IDROCARBURI SI DIVIDONO IN ALCANI ALCHENI E ALCHINI
L'IDROCARBURO PIU' SEMPLICE E' IL metano CH_4, ma si possono avere anche catene molto lunghe esempio il POLIETENE (PE) $+CH_2+_n$.
Sono molecole caratterizzate da legami covalenti forti, non polari, molto inerti.
Se solidi sono sostanze amorfe e cerose tenute insieme dalle forze di Van der Waals (che variano con le dimensioni sono quindi più forti per molecole molto grandi)

— REATTIVITA':

Sono molecole scarsamente reattive, in quanto non polari di solito non sono attaccate, in condizioni normali, da molecole polari.
Le due reazioni tipiche sono la combustione e le reazioni con alogeni:

➡ Combustione: è la reazione di ossidazione della catena idrocarburica a formare CO_2 e H_2O. Per esempio per il metano

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Questa reazione, che necessita di un innesco, libera una grossa quantità di energia, ma è una reazione di scarso interesse pratico in quanto porta alla distruzione della catena.

➡ ALOGENAZIONE: è la reazione degli idrocarburi (alcani) con gli alogeni per formare alogenuri, schematizzabile con:

$$R\text{-}H + X_2 \rightarrow R\text{-}X + HX$$

È una reazione di sostituzione che deve essere innescata (riscaldamento o luce ultravioletta) ad esempio la reazione di clorurazione del metano a temperature blande e al buio non procede, dopo riscaldamento a ~ 300°C o esposizione a luce U.V. la reazione si autosostiene

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[300°C]{h\nu} CH_3Cl + HCl$$ (LA REAZIONE AVVIENE in fase gassosa)

A seconda dell'alogeno usato la velocità di reazione varia in particolare la velocità decresce lungo il gruppo in particolare si passa da una reazione fortemente esplosiva del fluoro a una reazione molto lenta per lo iodio.

VELOCITÀ DI REAZIONE ↓
F_2
Cl_2
Br_2
I_2

Inoltre nell'ambiente di reazione si troveranno tracce del dimero dell'idrocarburo di partenza:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl + CH_3-CH_3$$

In eccesso di alogeno la reazione decorre verso alogenazioni successive sino alla completa sostituzione degli idrogeni dando prodotti alogen poli alogenati, che sono separabili per distillazione in virtù del loro peso molecolare molto diverso. Ad esempio per il metano

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$$

Per ~~clorazione~~ alogenazione di idrocarburi successivi all'etano è possibile ottenere una miscela di prodotti, in quanto nella reazione è possibile che si formino degli isomeri a seconda che vengano sostituiti gli idrogeni primari, secondari, o terziari.
Ad esempio per il propano si ottengono 2 isomeri:

$$CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2Cl \quad \text{S. H PRIMARIO}$$
$$\rightarrow CH_3-CHCl-CH_3 \quad \text{S. H. SECONDARIO}$$

Sotto luce U.V. e a 25°C si ottiene la seguente composizione:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[h\nu\ 25°C]{Cl_2} \underset{43\%}{CH_3-CH_2-CH_2Cl} + \underset{57\%}{CH_3CHCl-CH_3}$$

Se vi fosse una pura considerazione statistica, la miscela dovrebbe avere una composizione 3:1 in quanto la molecola possiede 6 idrogeni primari contro 2 secondari.
Se al posto del Cl_2 si usa Br_2 per condurre la reazione la distanza dei dati sperimentali dalla statistica si fa molto più evidente:

$$CH_3CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow[25°C]{h\nu} \underset{1\%}{CH_3-CH_2-CH_2Br} + \underset{99\%}{CH_3-CHBr-CH_3}$$

STATISTICA 6 2

La bromurazione quindi è una reazione molto più selettiva della clorurazione.
La selettività del Br_2 e la distanza tra esperimento e statistica sono molto più evidenti in presenza di H TERZIARI prendiamo il 2-metilpropano e conduciamo la ~~bro~~ clorurazione e la bromurazione:

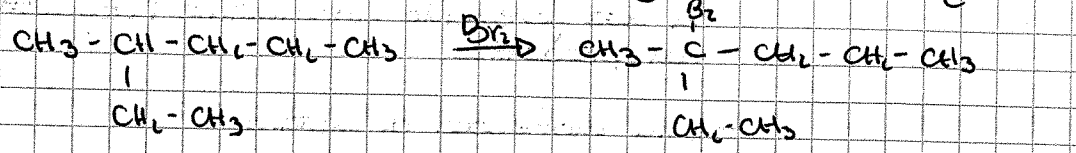
$$CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} \underset{36\%}{CH_3-C(Cl)(CH_3)-CH_3} + \underset{64\%}{CH_3-CH(CH_3)-CH_2Cl}$$

STATISTICA 9 1

$$CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Br_2} \underset{100\%}{CH_3-C(Br)(CH_3)-CH_3}$$

MASTER COPY
Tel. 388/9837745

Deve quindi esistere un meccanismo di reazione che spieghi sia la differente velocità di reazione sia la distanza tra la previsione statistica e i dati sperimentali.
Prima di provare a ipotizzare un meccanismo di reazione proviamo a condurre un altro esperimento, sulla stereo-selettività della reazione di alogenazione.
Facciamo attaccare un carbonio stereogenico da un alogeno



La molecola che si forma è ancora chirale, ora si pone una domanda cosa cambia nella configurazione assoluta dei prodotti? Per rispondere a questa domanda conduciamo l'alogenazione su un enantiomero puro esempio:

(R) 2-etilpentano

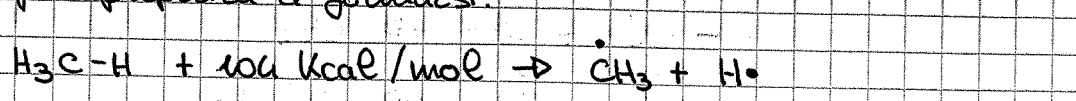
abbiamo detto che l'alogenazione crea prodotti chirali, la configurazione di questi prodotti può essere la stessa dei reagenti, l'opposta, oppure al 50%.
Si da reazione può quindi avvenire:

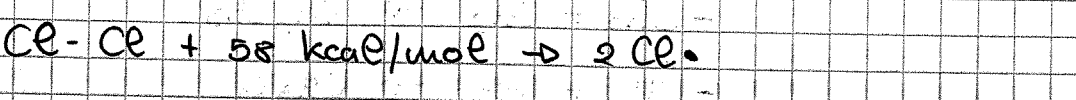
a- con ritenzione della configurazione
b- con inversione della configurazione
c- con completa racemizzazione

Gli esperimenti dimostrano che l'alogenazione non è stereoselettiva, quindi procede con completa racemizzazione.

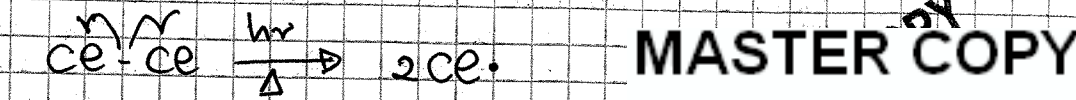
* MECCANISMO

Iniziamo ora a ipotizzare un possibile meccanismo per la reazione di alogenazione, anzitutto ~~non~~ sappiamo che la reazione deve essere attivata, spesso le reazioni di tipo radicalico hanno bisogno di un energia per procedere. Quindi pensando a un meccanismo radicalico, l'energia fornita dovrebbe servire per la scissione omolitica del legame, immaginiamo di condurre la reazione per una miscela gassosa di CH_4 e Cl_2 e confrontiamo le energie dei legami per individuare quale specie radicalica sarà più propensa a formarsi:





è quindi molto probabile che siano i radicali cloro a formarsi per primi con meccanismo



MASTER COPY
Tel. 388/9837745