CHIMICA ORGANICA I

Professoressa Anna Maria Caporusso

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

CONCETTI DI BASE

ROTTURA DEI LEGAMI

Le molecole organiche sono caratterizzate da legami prevalentemente covalenti. La rottura dei legami covalenti, che risulta di fondamentale importanza nello studio di queste molecole, può avvenire in due modi

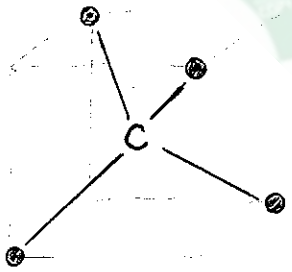
- ROTTURA OMOLITICA: Ogni atomo ottiene uno dei due elettroni di legame
- ROTTURA ETEROLITICA: Uno dei due atomi ottiene entrambi gli elettroni

$$A\text{-}B \longrightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet} \qquad A\text{-}B \longrightarrow A^{\oplus} + B^{\ominus}$$

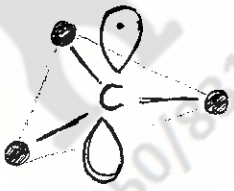
La rottura omolitica porta alla formazione di <u>radicali</u>, mentre la rottura eterolitica porta alla formazione di <u>ioni</u>. I legami covalenti apolari o poco polari tendono a rompersi in modo omolitico, mentre quelli polari in modo eterolitico (e il doppietto di legame viene assegnato all'atomo più elettronegativo).

IPERCONIUGAZIONE

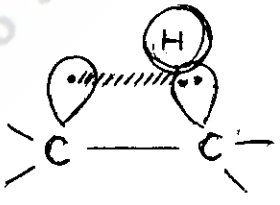
L'iperconiugazione è una interazione tra orbitali di carboni vicinali, che consente la stabilizzazione di specie radicaliche. In questo fenomeno, l'orbitale p non ibrido del carbonio radicalico riceve parte della densità elettronica degli orbitali sp^3 pieni di uno o più carboni vicinali



Carbonio sp^3
Tetraedrico



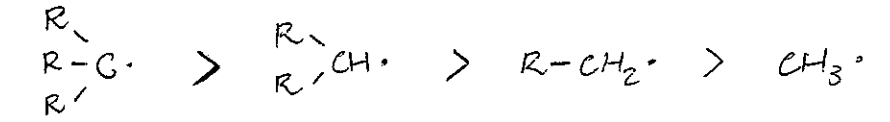
Carbonio radicalico
(sp^2) Trigonale planare



Iperconiugazione

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

L'iperconiugazione può essere considerata <u>additiva</u>: più carboni vicinali a un carbonio radicalico offrono una stabilizzazione maggiore. Questo permette di impostare una scala di <u>STABILITÀ RELATIVA DEI RADICALI</u>:



Terziario — Secondario — Primario — Metile

TRASPOSIZIONE

La Trasposizione è una versione "estrema" dell'iperconiugazione, ed è un fenomeno tipico dei carbocationi. Nella Trasposizione, si ha il passaggio di un doppietto di legame da un carbonio sp^3 a uno radicalico vicinale



Dato che i carbocationi godono dell'effetto iperconiugativo, la loro stabilità sarà uguale a quella dei radicali:

$$\begin{matrix} R \\ R-C^{\oplus} \\ R' \end{matrix} > \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}CH^{\oplus} > R-CH_2^{\oplus} > CH_3^{\oplus}$$

Terziario Secondario Primario Metile

La Trasposizione è un fenomeno che ha luogo quando il passaggio di carica consente di convertire un carbocatione in uno <u>più stabile</u>.

ALOGENAZIONE RADICALICA

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

IDROCARBURI SATURI

Gran parte della sintesi organica consiste nella Trasformazione di composti facilmente reperibili e di basso costo, in specie dotate di connettività o strutture che ne aumentino il valore e, soprattutto, l'utilità. Gli alcani, o idrocarburi saturi, sono tra le specie più facilmente reperibili. Tuttavia, sono anche le meno reattive tra le specie organiche. L'unica reazione che consente di Trasformare queste specie in altre più reattive è l'ALOGENAZIONE RADICALICA. Analizziamo il meccanismo di questa reazione con un metodo che sarà poi sfruttato spesso: partendo da dati sperimentali, si ipotizza un <u>meccanismo di reazione</u> che riesca a spiegare tali dati.

DATI SPERIMENTALI

1) Facendo reagire metano e cloro a temperatura ambiente, non si ha reazione. Se invece si riscalda a temperature superiori ai 300 °C, o si irradia la miscela con luce ultravioletta, si ha la formazione di clorometano e acido cloridrico:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

2) La reazione non presenta difficoltà nell'essere eseguita più volte:

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl$$

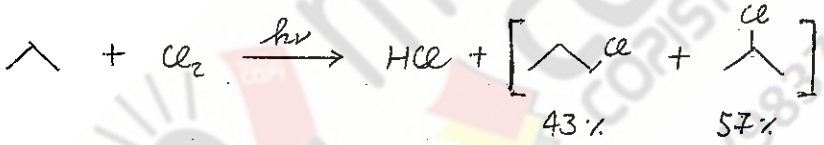
3) La reazione ha luogo con gli altri alogeni, e si riscontra una velocità maggiore (difficilmente controllabile) con F_2, minore con Br_2, e molto minore con I_2

$$+ \xleftarrow[\text{velocità}]{F_2 \quad Cl_2 \quad Br_2 \quad I_2} -$$

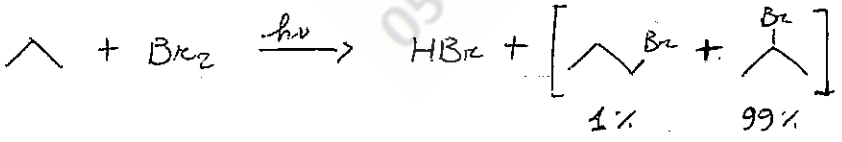
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

4) Alla fine della reazione tra metano e cloro, si trovano tracce di etano, C_2H_6, nella miscela.

5) Se invece di metano si usa un alcano più grande, come il propano, si ha la formazione di isomeri:

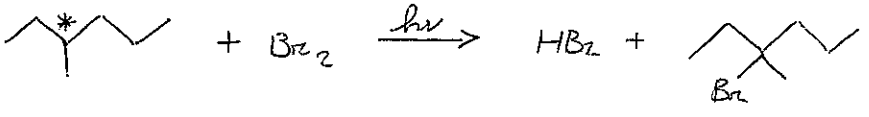


La resa non è però statistica: se lo fosse, dato che il propano ha 6 H primari e 2 secondari, la resa dovrebbe essere 3:1 per il 1-cloropropano. Si nota invece una tendenza maggiore alla formazione di clorouralcani secondari invece di primari. Si trova inoltre che la tendenza è più marcata se si usa il bromo:



Altri esperimenti confermano che la tendenza a formare alogenoalcani terziari è anche maggiore di quella per i secondari

6) Se si utilizza un alcano chirale in forma enantiomericamente pura, si ha una totale racemizzazione del composto:



MECCANISMO

Il meccanismo ipotizzato per questa reazione è composto da STADI, ovvero reazioni "parziali" che, nel loro insieme, danno la reazione che si osserva direttamente. Gli stadi ipotizzati sono i seguenti:

▶ STADIO DI INIZIO $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$

(La radiazione rompe omoliticamente il legame più debole, ovvero il Cl–Cl)

▶ STADI DI PROPAGAZIONE
(1) $CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$
(2) $CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$

(Stadi che costituiscono la reazione vera e propria)

▶ STADI DI TERMINE
(1) $2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$
(2) $2CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6$
(3) $CH_3\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl$

(Si conclude il processo a catena degli stadi di propagazione)

Vediamo come il meccanismo ipotizzato può spiegare i dati sperimentali

1) La stechiometria origina dalla somma dei due stadi di propagazione:

$$\underbrace{CH_4 + Cl\cdot}_{(1)} + \underbrace{CH_3\cdot + Cl_2}_{(2)} \longrightarrow \underbrace{CH_3\cdot + HCl}_{(1)} + \underbrace{CH_3Cl + Cl\cdot}_{(2)}$$

$$\Rightarrow CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

2) Il meccanismo può essere ripetuto con specie già alogenate

3) Le velocità si spiegano considerando i ΔH°_r per le due propagazioni:

REAZIONE (X = alogeno)	ΔH°_r (Kcal/mol) F_2	Cl_2	Br_2	I_2
(1) $CH_4 + X\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HX$	−31	+2	+18	+34
(2) $CH_3\cdot + X_2 \rightarrow CH_3X + X\cdot$	−72	−27	−24	−21
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$	−103	−25	−6	+13

L'entalpia di reazione diviene sempre più positiva (e quindi, la reazione è sempre più sfavorita), passando da F_2 a I_2

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745