

Reazioni alcani

Gli alcani sono usati comunemente come combustibili, la loro combustione è fortemente esotermica.



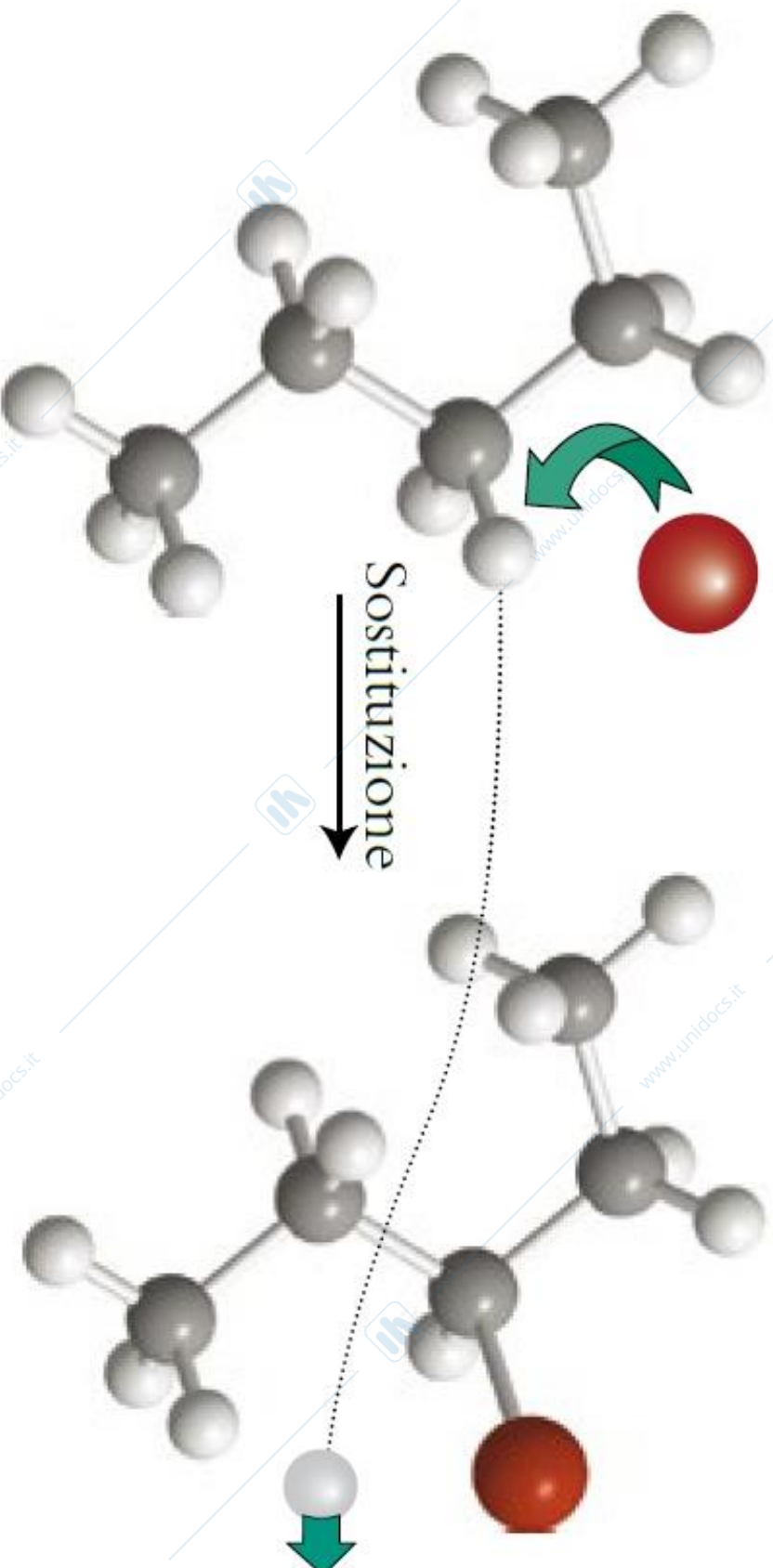
Gli alcani sono anche usati come materie prime per sintetizzare molti composti reattivi.

Si introducono dei gruppi reattivi (funzionalizzazione).

La funzionalizzazione è realizzata mediante **reazioni di sostituzione**.

Reazione di sostituzione - alcani

Un atomo o un gruppo di atomi (sfera rossa) sostituisce un atomo di idrogeno.



Alogenazione

Esposta alla luce ultravioletta o scaldata a 300°C una miscela di metano e cloro induce una reazione che può essere esplosiva



Le sostituzioni negli alcani avvengono con un **meccanismo radicalico a catena**.



Si formano anche CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ e CCl_4



La reazione termina per accoppiamento tra due radicali



L'alogenazione è normalmente eseguita anche con il bromo e lo iodio.

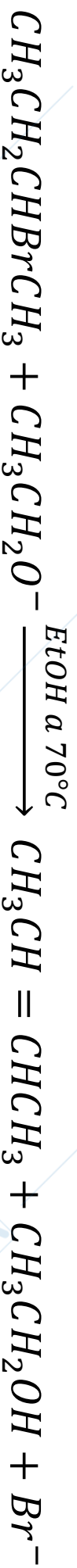
L'alogenazione radicalica dei cicloalcani è analoga a quelle degli alcani.

Reazioni di eliminazione

La maggioranza degli alcheni è prodotta durante la raffinazione del petrolio mediante deidrogenazione.



In laboratorio gli alcheni possono essere prodotti per deidroalogenazione.

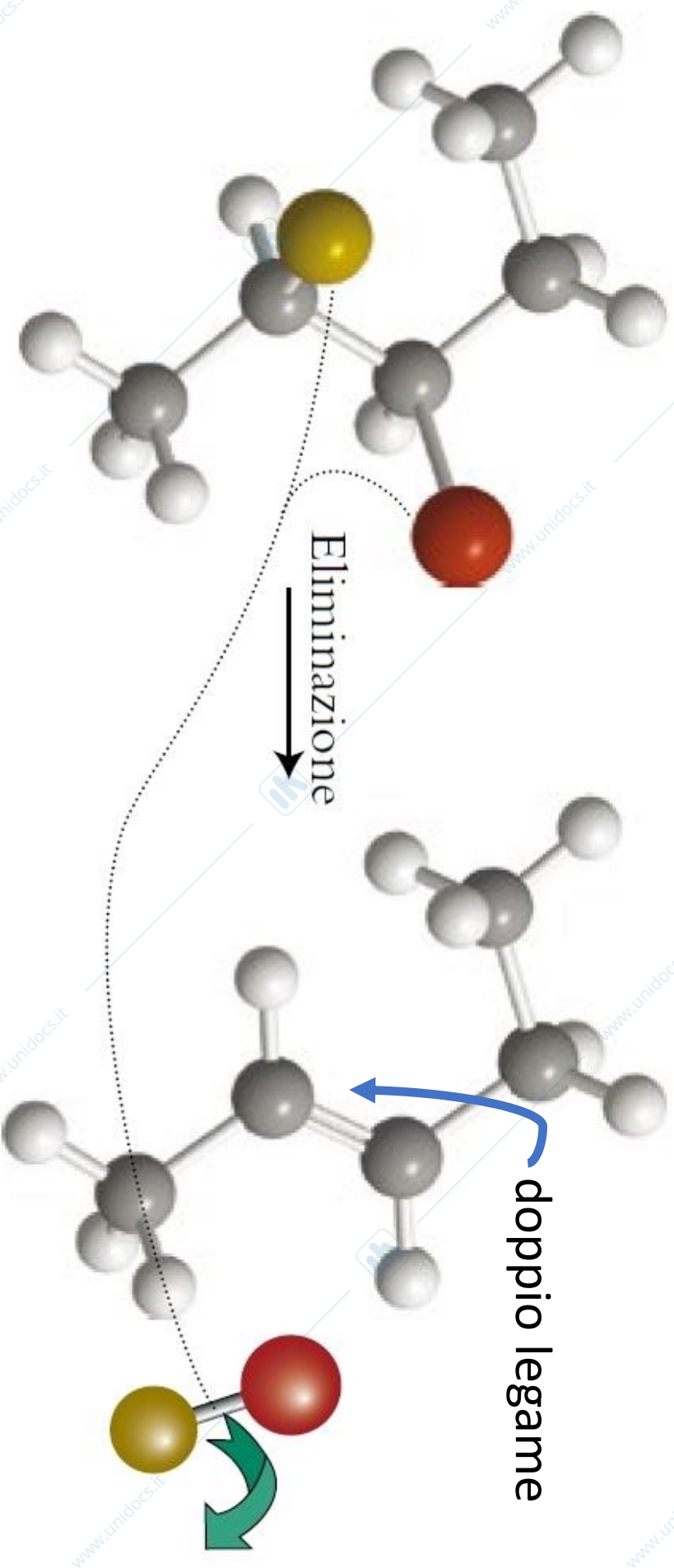


La deidrogenazione e la deidroalogenazione sono reazioni di eliminazione.

In una reazione di eliminazione si ha la rimozione di due atomi legati ad atomi di carbonio adiacenti.

I doppi legami degli alcheni possono essere formati mediante reazioni di eliminazione.

Reazione di eliminazione
Due atomi o gruppi di atomi inizialmente legati a due atomi di carbonio adiacenti sono eliminati dalla molecola, lasciando al loro posto un *legame* multiplo carbonio-carbonio.



Reazione di addizione

Il legame π è più debole e più reattivo del legame σ .

La reazione caratteristica degli alcheni è la **reazione di addizione** nella quale **due atomi forniti dal reagente formano due legami σ con i due atomi di carbonio connessi mediante un doppio legame.**

Reazione di alogenazione

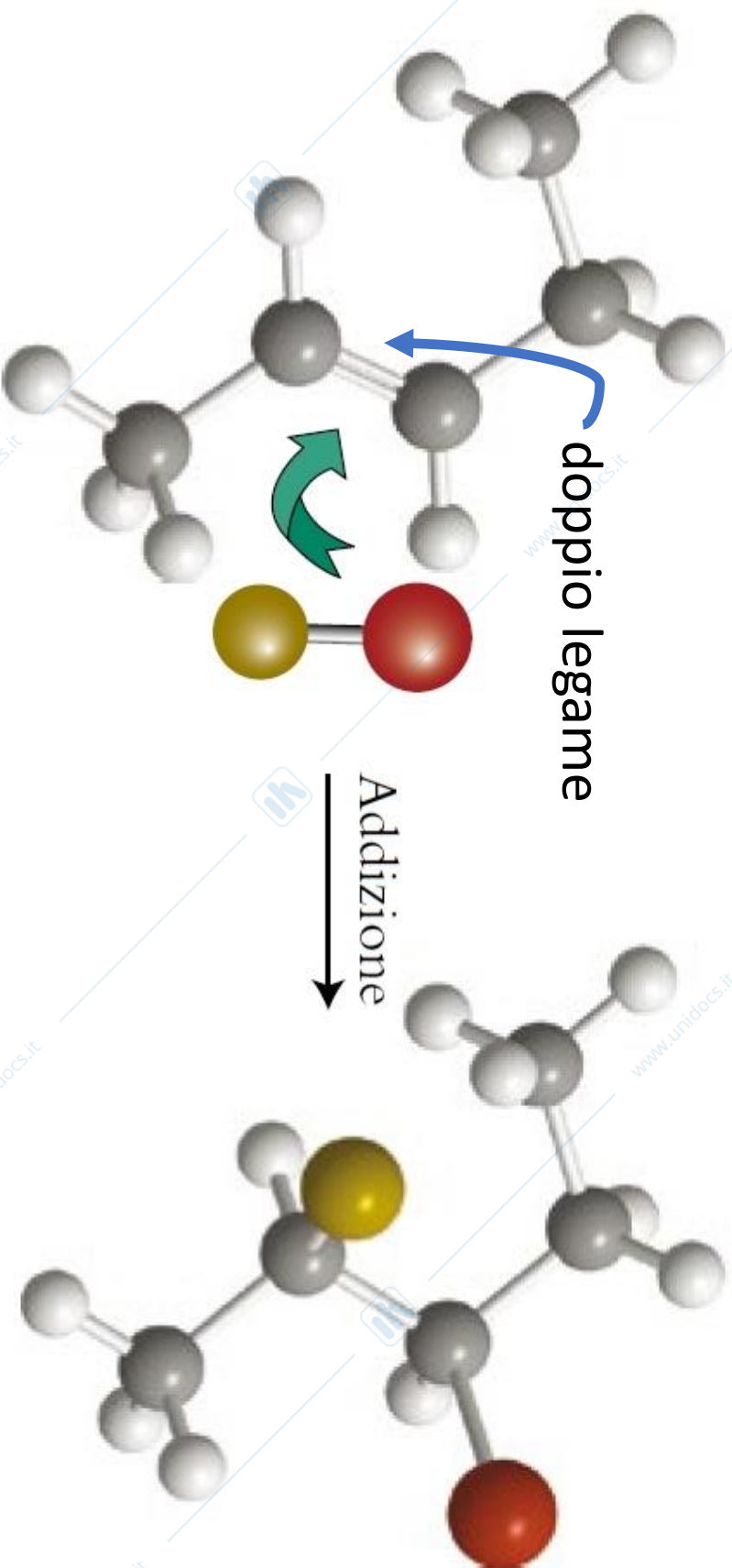


Reazione di idroalogenazione



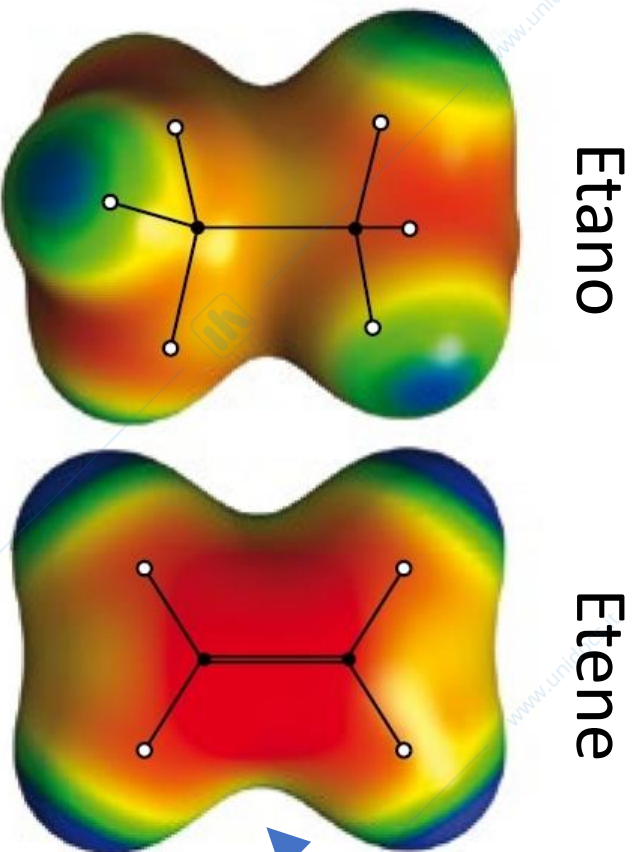
Reazione di addizione

Gli atomi forniti da una molecola entrante instaurano legami con gli atomi di carbonio originariamente congiunto da un legame multiplo.



Diagrammi del potenziale elettrostatico

Il doppio legame di un alchene è una regione ad alta densità elettronica in grado di attrarre molecole con cariche positive o di produrle inducendo un parziale polarizzazione della molecola.



Carica negativa associata con l'accumulo di elettroni nel doppio legame.

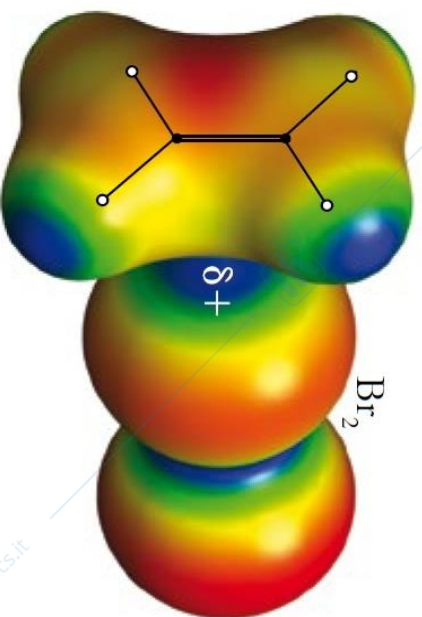
Azzurro: carica netta positiva
Rosso: carica netta negativa

Un reagente che subisce l'attrazione di una regione ad elevata densità elettronica è detto **elettrofilo**.

Un elettrofilo può avere una carica positiva o una carica parzialmente positiva o può acquisirla durante la reazione.

Il meccanismo dell'addizione agli alcheni prevede un **attacco elettrofilo** agli atomi costituenti il **doppio legame**.

Nella bromurazione di una alchene, il doppio legame polarizza la molecola di bromo.

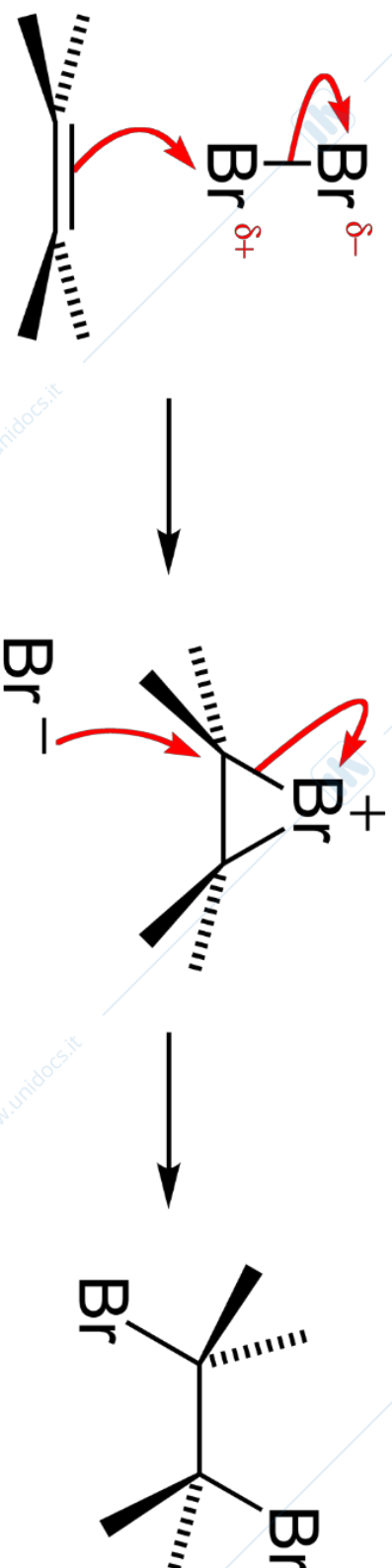


Mentre la molecola di bromo si accosta al doppio legame l'atomo di bromo più vicino all'alchene acquista carica parziale positiva (regione blu).

La bromurazione dell'etene è eseguita facendo gorgogliare l'etene in una soluzione di bromo.

Meccanismo di reazione

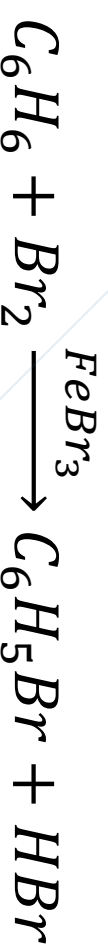
- Il doppio legame induce una carica parzialmente positiva sull'atomo di bromo più prossimo al doppio legame.
- Il legame tra gli atomi di bromo si spezza e lo ione Br^+ forma un ponte tra i due atomi di carbonio.
- Uno ione Br^- , attratto dalla carica positiva dello ione bromonio ciclico, si lega a uno dei due atomi di carbonio provocando la scissione del ponte e lo spostamento dell'atomo di bromo sul secondo carbonio.



Aromatici – sostituzione elettrofila

A differenza degli alcheni, gli areni non sono molto reattivi nonostante i doppi legami.

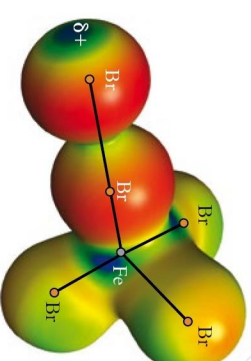
Il bromo si addiziona facilmente con il doppio legame di un alchene, mentre per reagire con il benzene necessita di un catalizzatore.



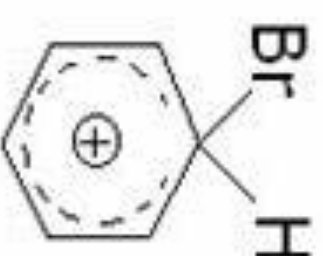
Gli areni subiscono prevalentemente reazioni di sostituzione elettrofila.

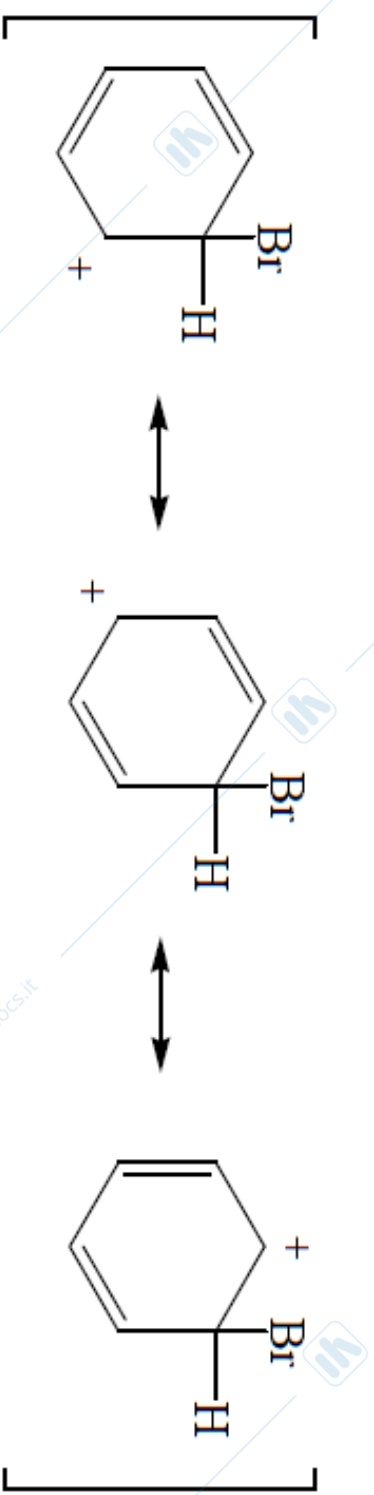
La sostituzione si verifica al posto dell'addizione a causa della stabilità dell'anello aromatico.

Il catalizzatore agendo come acido di Lewis fornisce una carica parzialmente positiva sull'atomo di bromo più esterno.

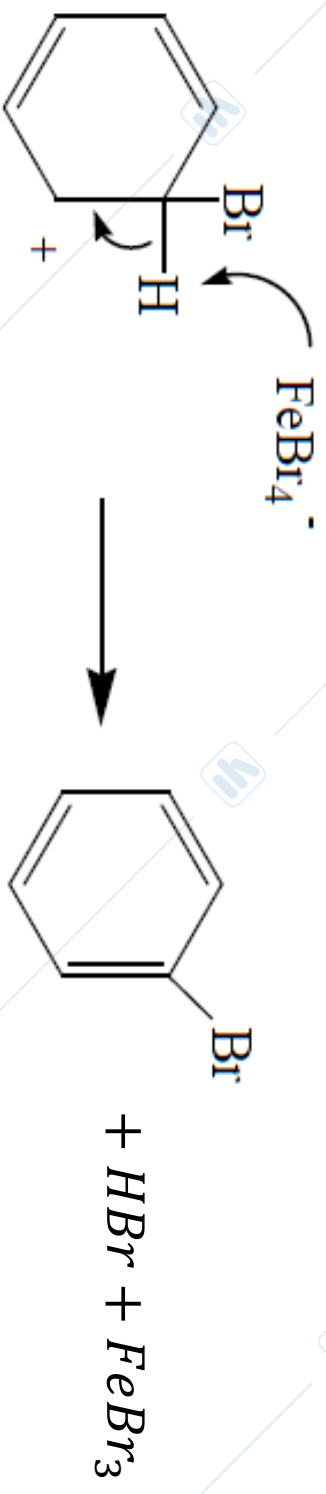


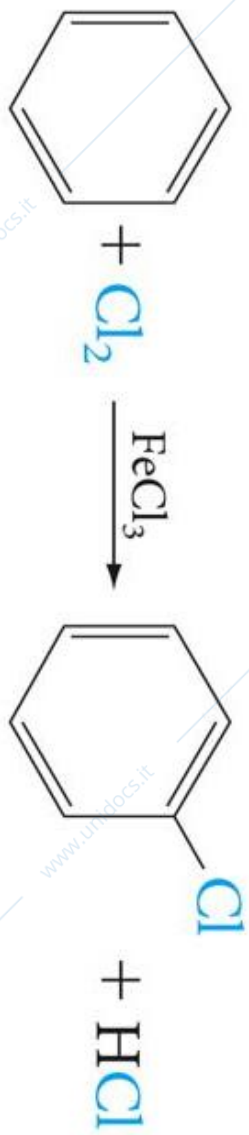
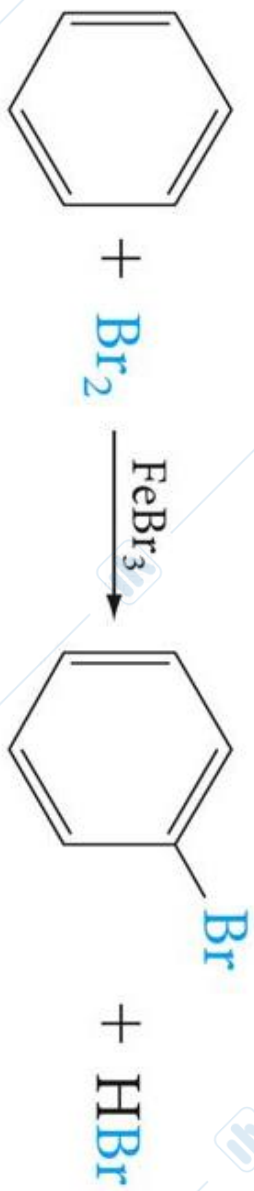
L'atomo di bromo più esterno è un elettrofilo forte che attacca la regione ad alta densità elettronica del benzene (anello aromatico) formando un intermedio di carica positiva.



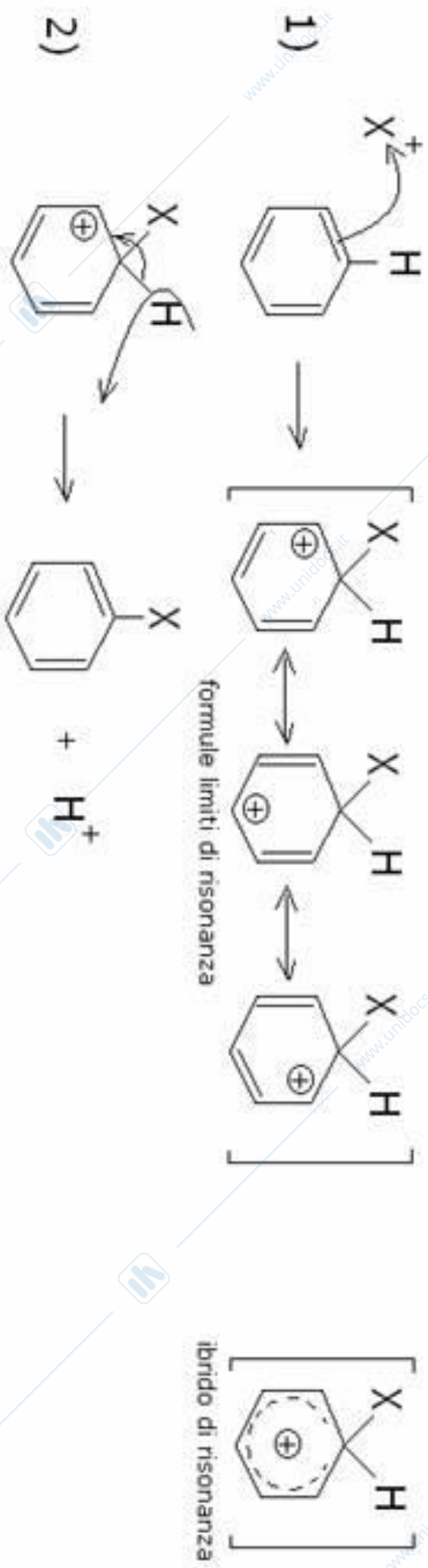


L'atomo d'idrogeno può essere asportato come H^+ da un atomo di bromo del complesso $FeBr_4^-$





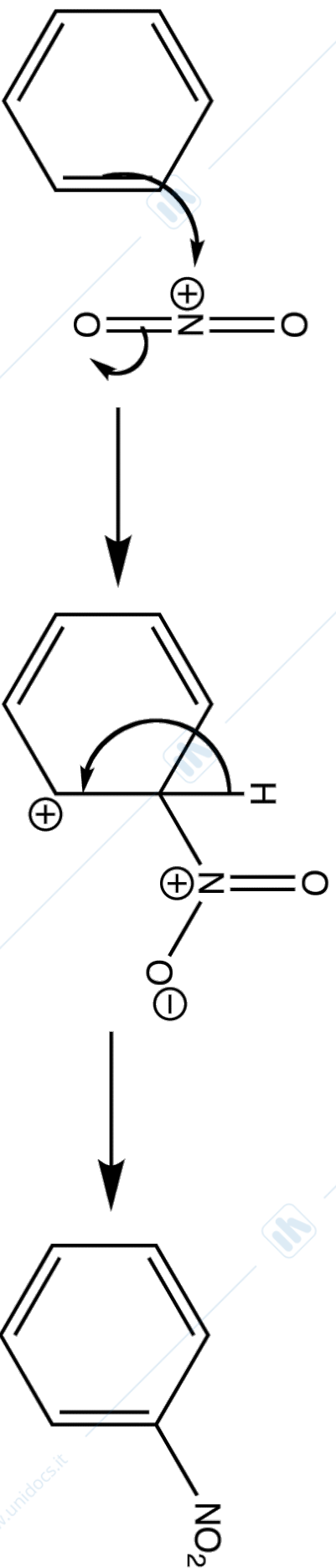
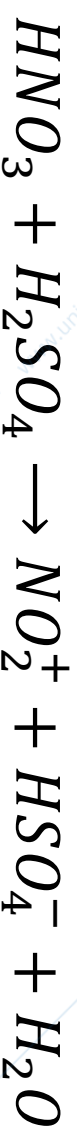
Aromatici – sostituzione elettrofila



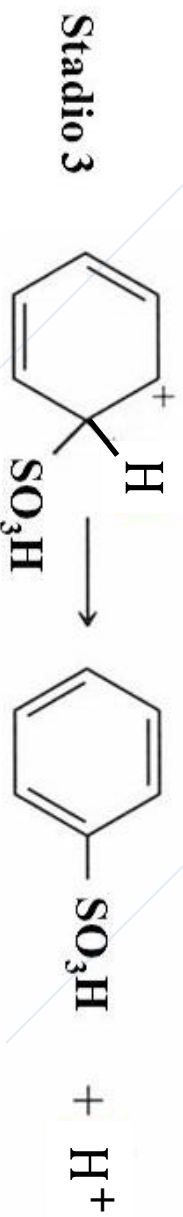
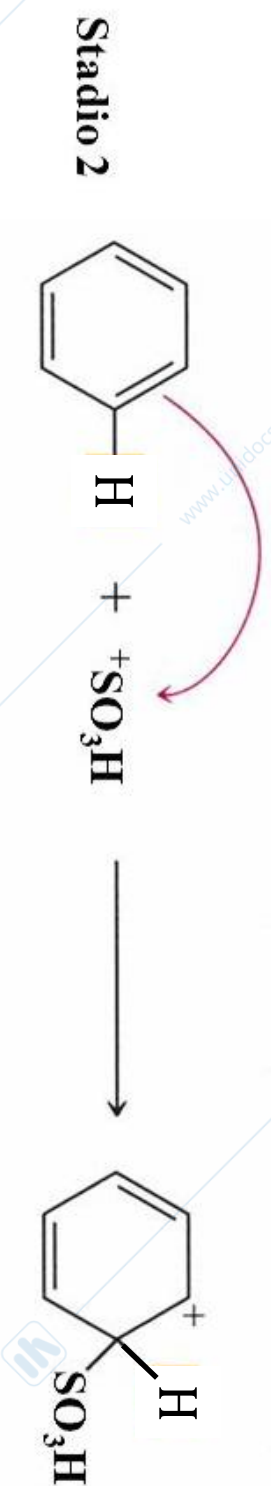
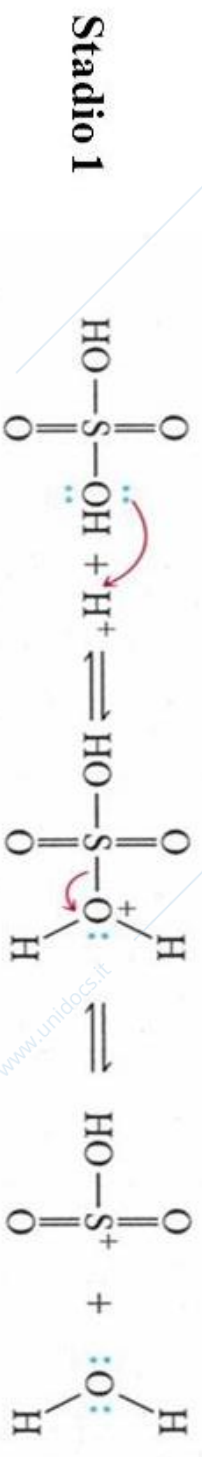
Nitratura del benzene

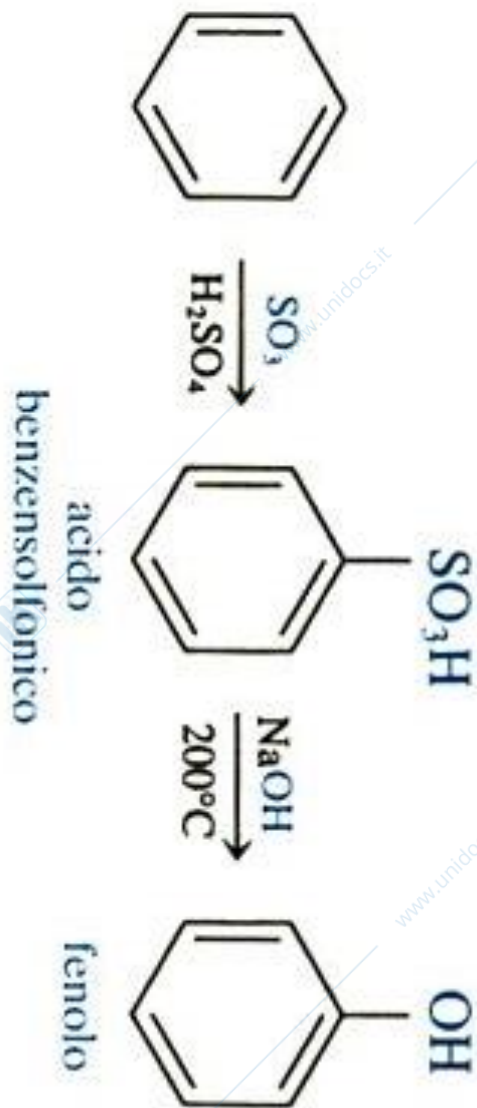
Il benzene si trasforma lentamente in nitrobenzene in una miscela di acido nitrico e solforico concentrati.

L'agente nitrante è l'elettrofilo NO_2^+ (ione nitronio).



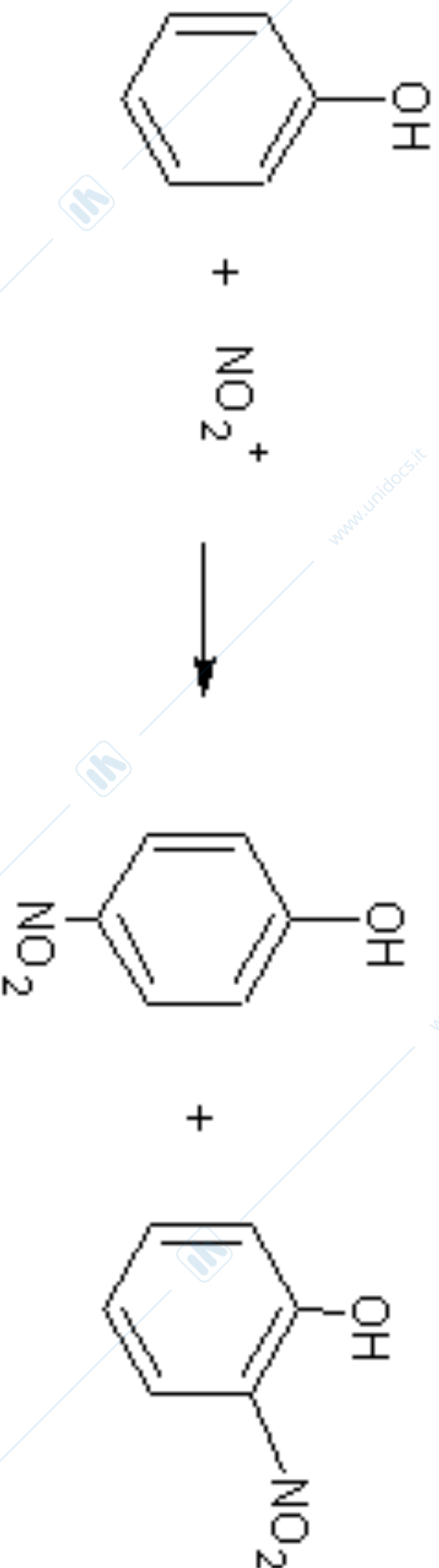
Solfonazione del benzene



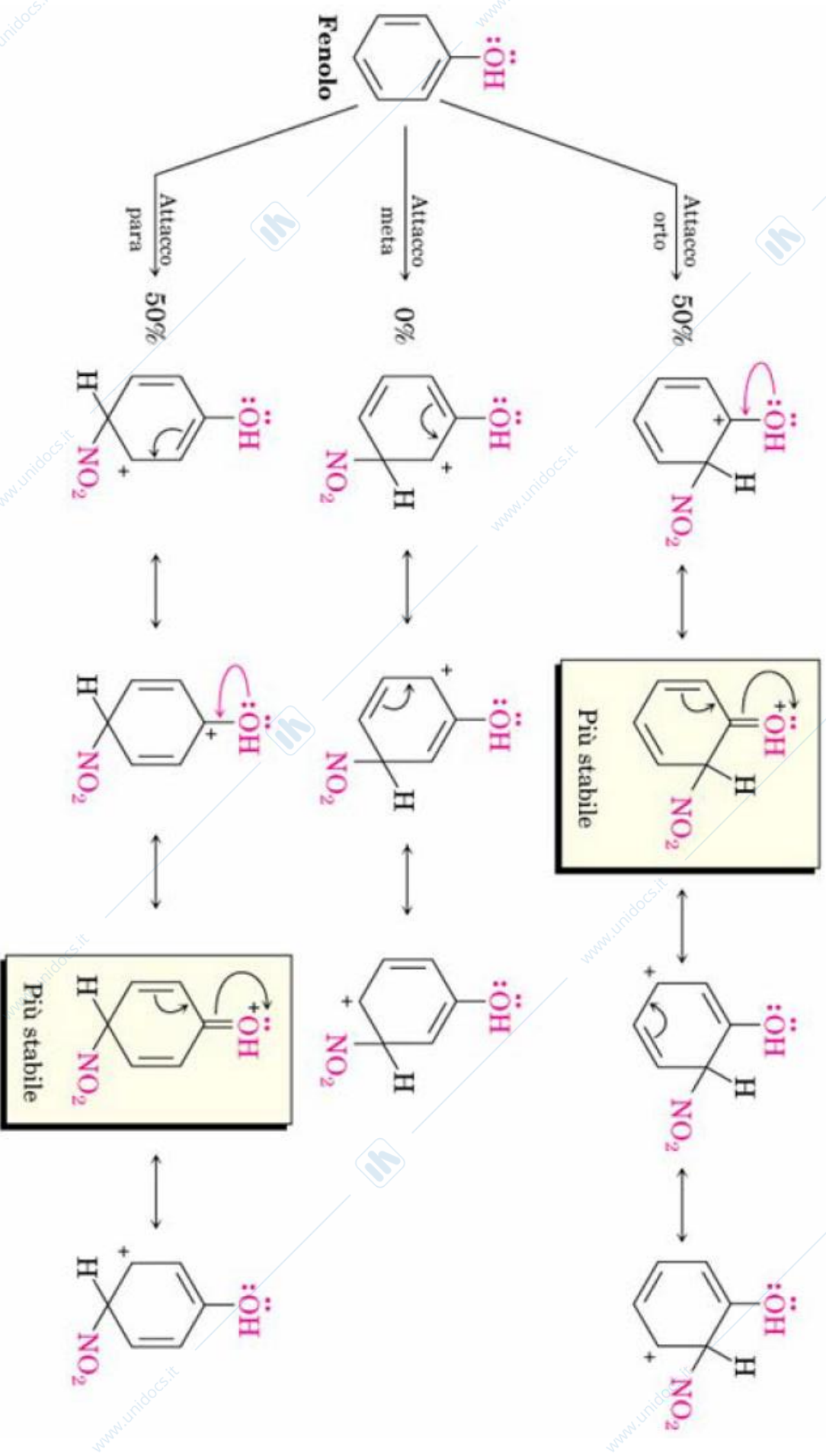


Effetto dei sostituenti

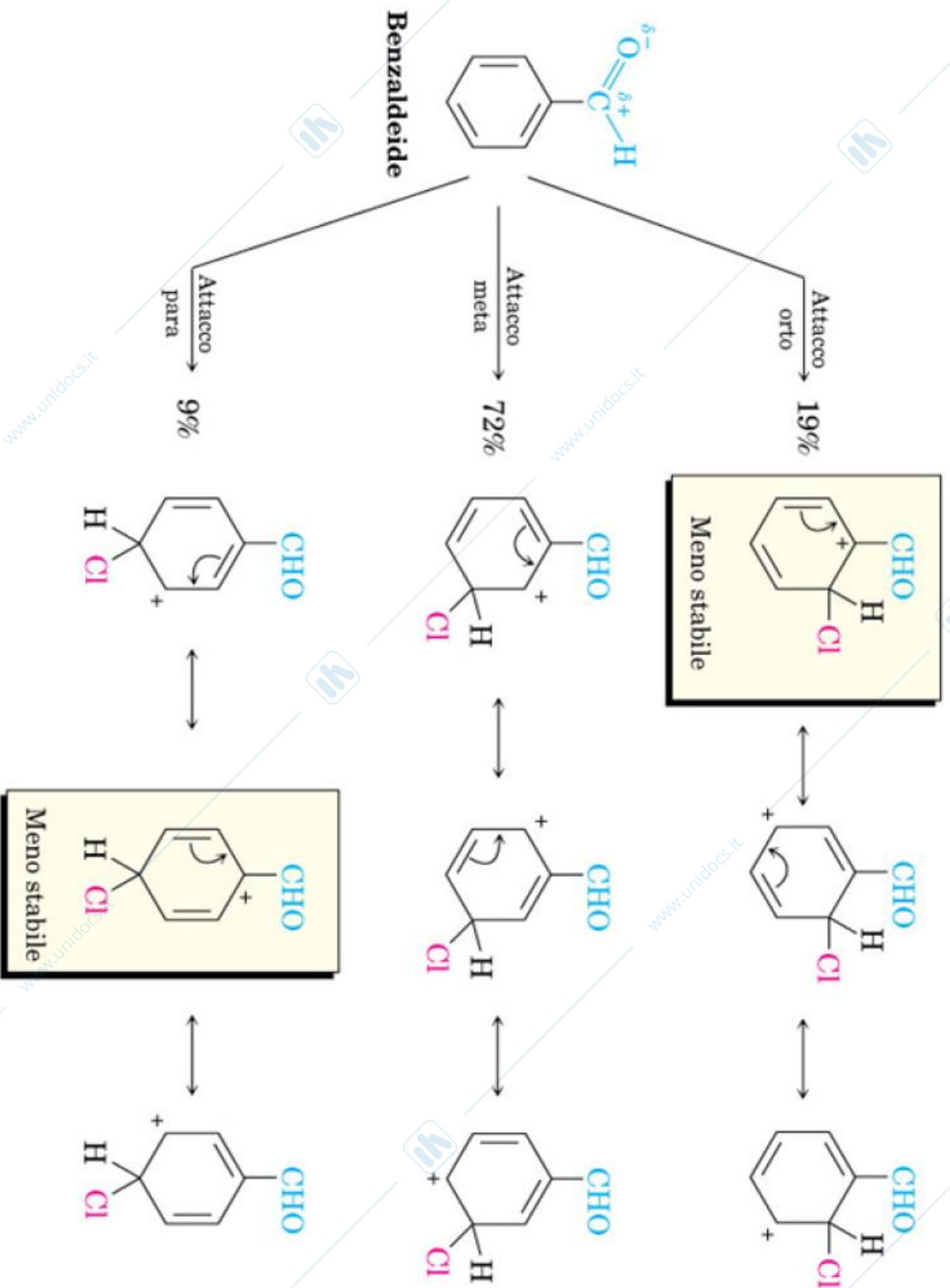
La nitratura del fenolo produce il 2-nitrofenolo (orto-nitrofenolo) e 4-nitrofenolo (para-nitrofenolo).



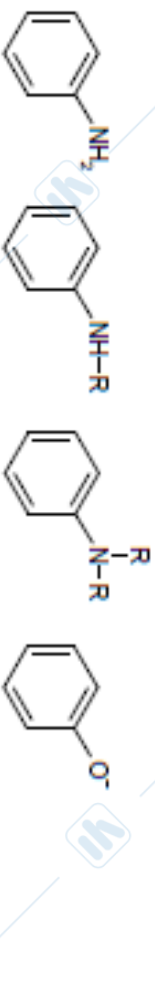
Effetto dei sostituenti: attivanti orto para orientanti



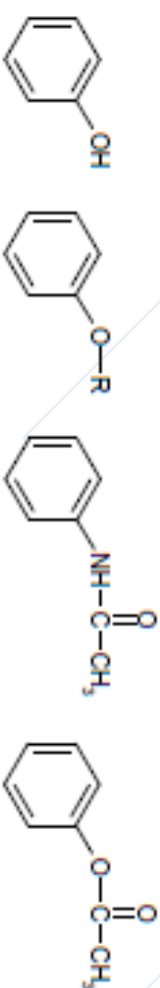
Effetto dei sostituenti: disattivanti meta orientanti



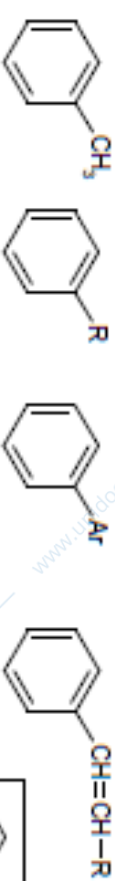
Attivanti molto forti:
(oltre 10000 volte più reattivi)



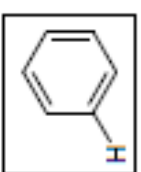
Attivanti forti:
(tra 100 e 1000 volte più reattivi)



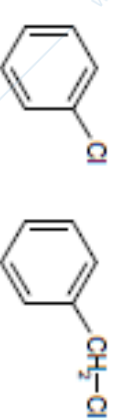
Attivanti
(tra 10 e 100 volte più reattivi)



Benzene (molecola di riferimento)



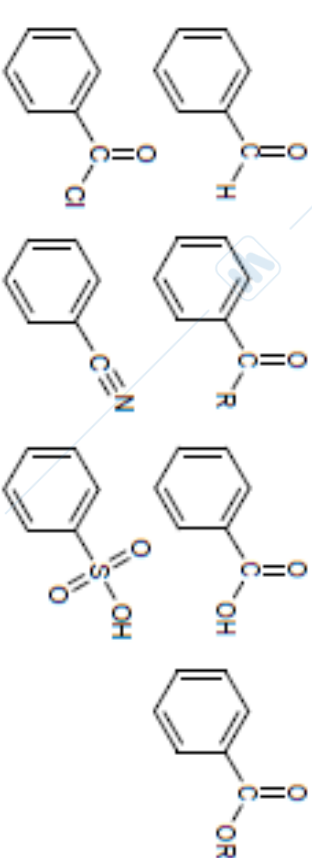
Disattivanti
(tra 10 e 100 volte meno reattivi)



Fin qui sono tutti *orto/para* orientanti
Da qui in avanti sono *meta* orientanti

meta orientanti
orto/para orientanti

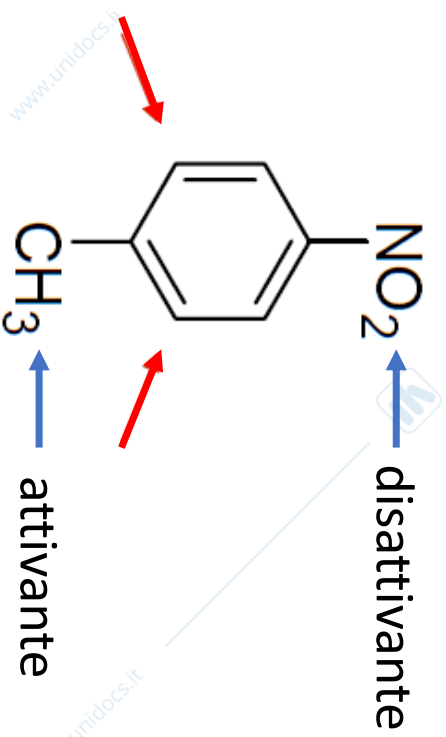
Disattivanti forti:
(tra 100 e 1000 volte meno reattivi)



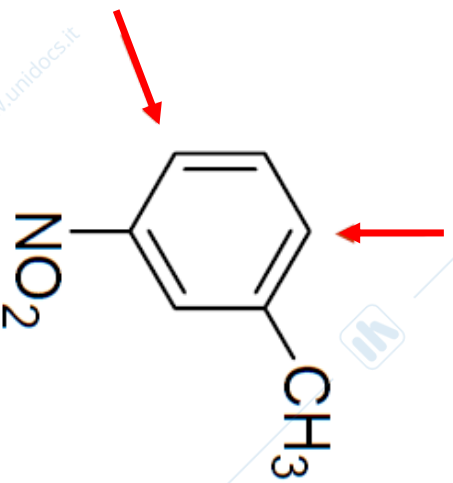
Disattivanti molto forti:
(oltre 10000 volte meno reattivi)



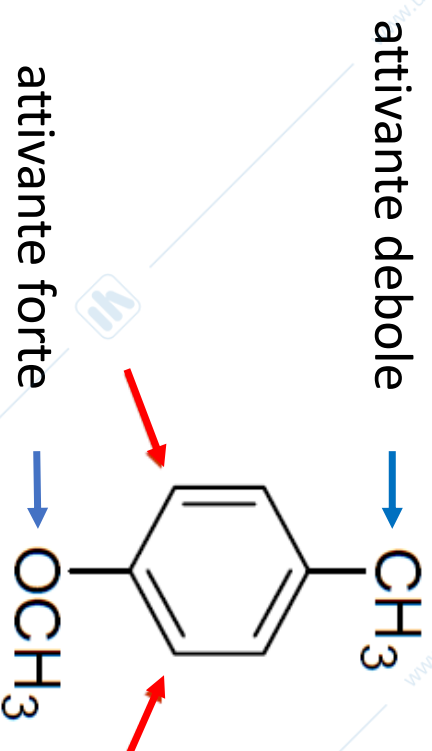
Il gruppo attivante prevale sul gruppo disattivante



E' necessario considerare gli effetti sterici



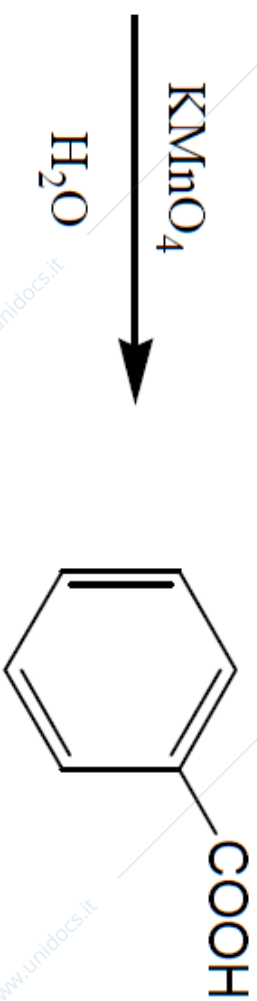
L'attivante forte prevale sull'attivante debole



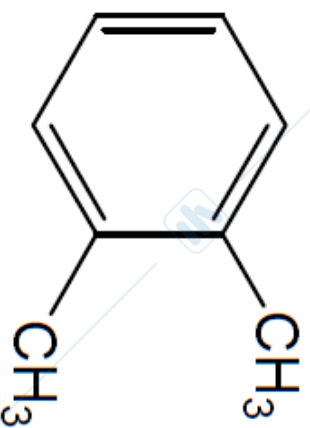
Ossidazione e idrogenazione dei composti aromatici



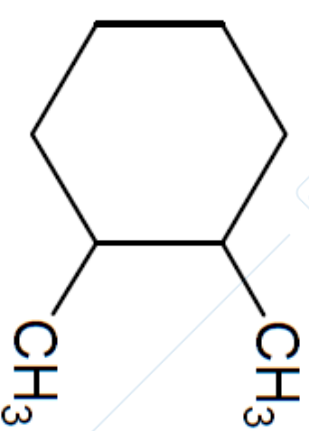
Butilbenzene



Acido Benzoico

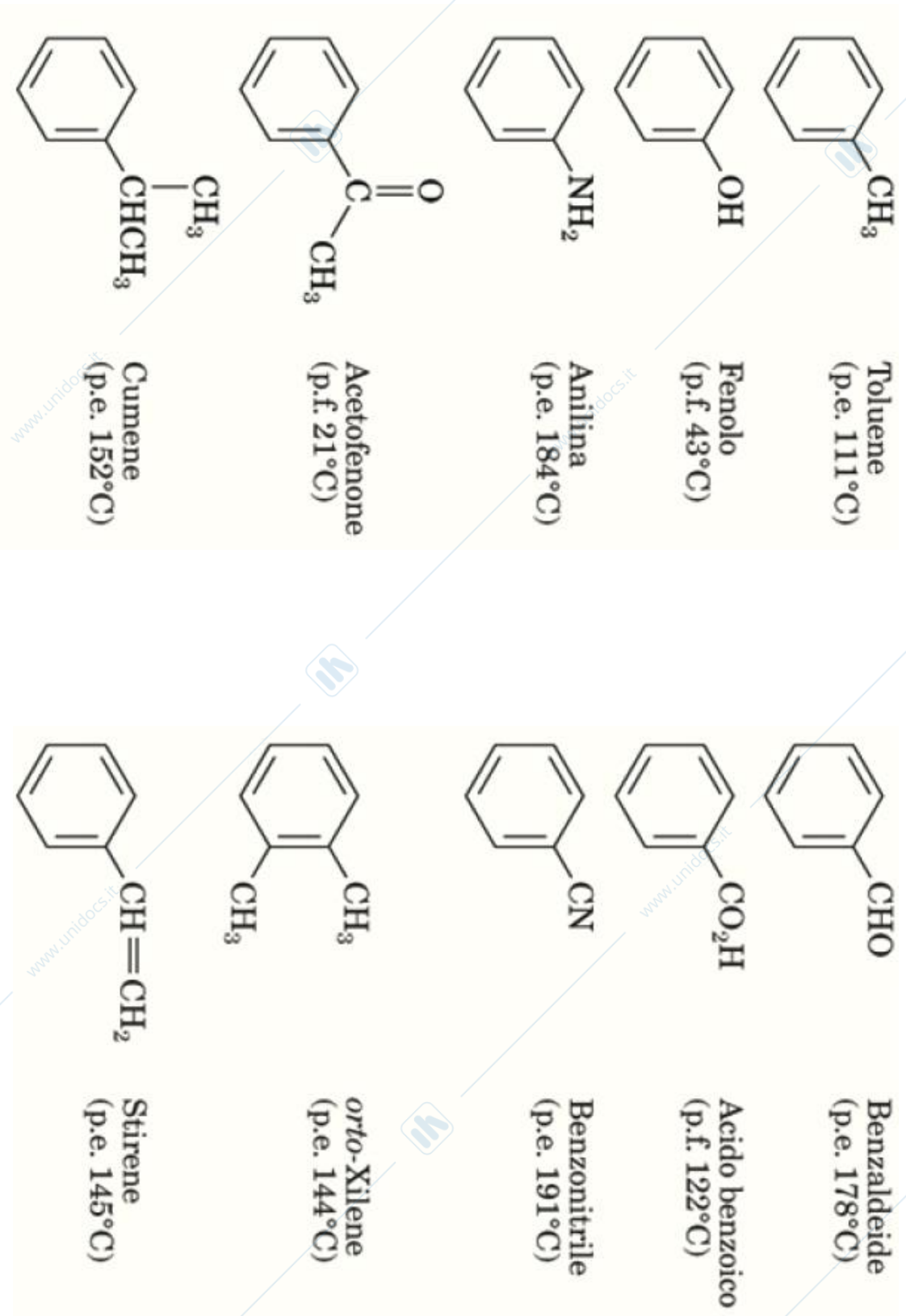


**1,2-Dimetilbenzene
o-Xilene**



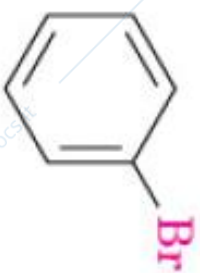
1,2-Dimetilcicloesano

Nomenclatura dei derivati del benzene: nomi comuni



Nomenclatura IUPAC dei derivati del benzene

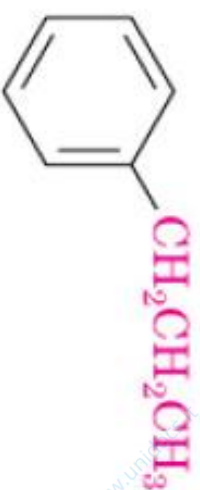
Derivati monosostituiti



Bromobenzene



Nitrobenzene



Propilbenzene

Sostituenti:



Gruppo fenilico



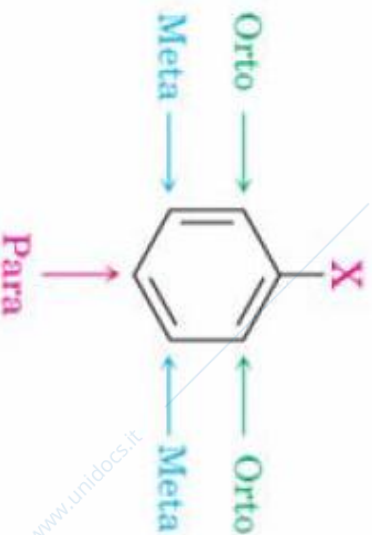
2-Fenileptano



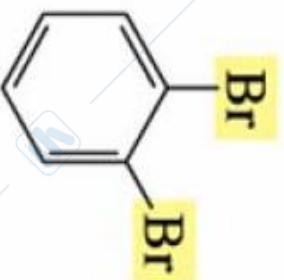
Gruppo benzilico

Nomenclatura IUPAC dei derivati del benzene

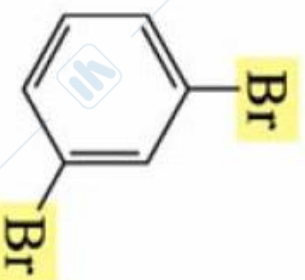
Derivati polisostituiti



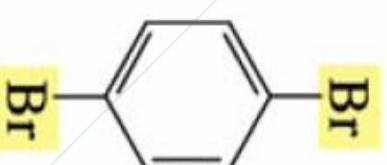
Si numera l'anello in modo che i sostituenti abbiano i numeri più bassi possibili



1,2-dibromobenzene
orto-dibromobenzene
o-dibromobenzene



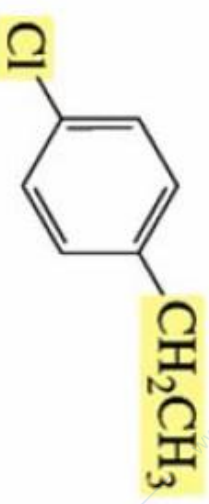
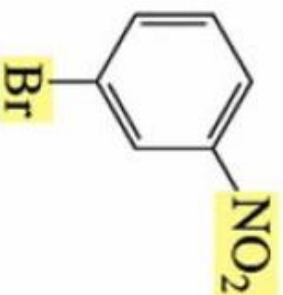
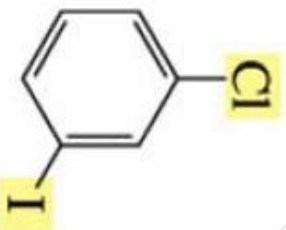
1,3-dibromobenzene
meta-dibromobenzene
m-dibromobenzene



1,4-dibromobenzene
para-dibromobenzene
p-dibromobenzene

Nomenclatura IUPAC dei derivati del benzene

Se ci sono due sostituenti diversi, si usa l'ordine alfabetico



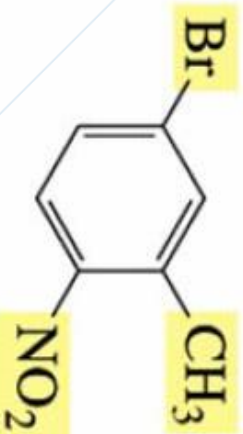
1-cloro-3-iodobenzene
meta-cloroiodobenzene

1-bromo-3-nitrobenzene
meta-bromonitrobenzene

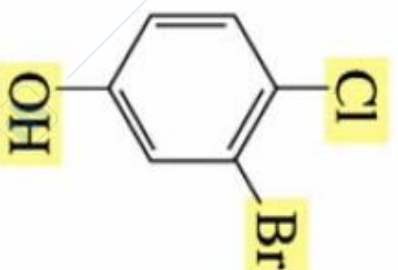
1-cloro-4-etilbenzene
para-cloroetilbenzene

Nomenclatura IUPAC dei derivati del benzene

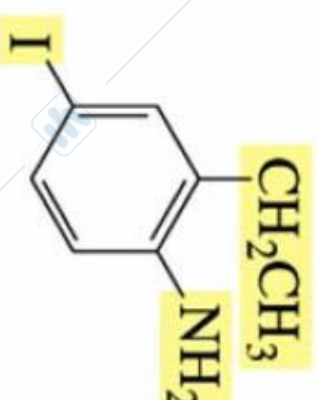
Se si usa un nome comune, il sostituito del composto monofunzionale di cui si usa il nome diventa il sostituito principale.



5-bromo-2-nitrotoluene



3-bromo-4-clorofenolo



2-etil-4-iodoanilina

Composti derivati

I composti derivati sono ottenuti dai composti di base (idrocarburi) per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi funzionali costituiti da altri atomi o raggruppamenti atomici.

I doppi e i tripli legami sono considerati gruppi funzionali.

Esempio:

composto di base idrocarburico: CH_4 metano;

composto derivato con funzione OH: $\text{CH}_3\text{—OH}$ metanolo (alcool metilico).

Classificazione carbonio

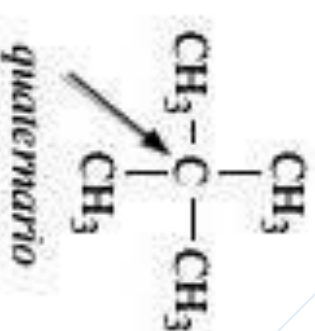
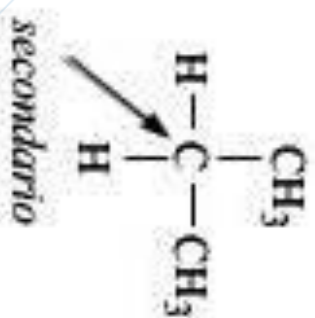
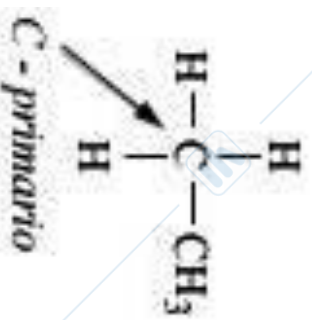
Importante, per caratterizzare il comportamento dei derivati, è distinguere gli atomi di carbonio in primari, secondari, terziari e quaternari.

Carbonio legato ad un solo atomo di carbonio: primario

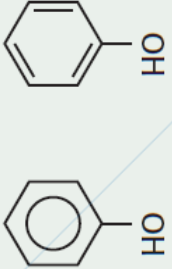

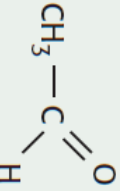


Carbonio legato ad altri due atomi di carbonio: secondario

Carbonio legato ad altri tre atomi di carbonio: terziario

Carbonio legato ad altri quattro atomi di carbonio: quaternario



Gruppi funzionali e classi di composti

Gruppo funzionale	Formula generale	Classe di composti	Esempi (formule)	Nome *
Alogenuro (—X)	R—X**	Alogenuri (o idrocarburi alogenati)	CH ₃ F	Fluorometano
Ossidrile —OH	R—OH	Alcoli	CH ₃ CH ₂ OH	Etanolo (alcol etilico)
Ossidrile —OH	Ar—OH	Fenoli		Fenolo
Etere —O—	R—O—R	Eteri	CH ₃ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₃	Etere dietilico
Carbonile 	(R—CHO)	Aldeidi		Etanale (acetaldeide)
Carbonile 	(R—CO—R')	Chetoni		Propanone (acetone)

* In colore è indicato il suffisso IUPAC; in parentesi il nome tradizionale.

** X: è un atomo di un alogeno (F, Cl, Br o I).

Gruppi funzionali e classi di composti

Gruppo funzionale	Formula generale	Classe di composti	Esempi (formule)	Nome *
Carbossile $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	(R — COOH)	Acidi carbossilici	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Acido etanico (acido acetico)
Estere $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{O—} \end{array}$	R — COO — R'	Esteri	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C—C} \\ \\ \text{O—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$	Etanoato di etile (acetato di etile)
Ammidico $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	(R — CO — NH ₂)	Ammidi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Etanammide (acetammide)
Ammिनico — NH ₂	R — NH ₂	Ammine	CH ₃ — NH ₂	Metilammia

* In colore è indicato il suffisso IUPAC; in parentesi il nome tradizionale.

Aloalcani (o alogenocalcani o alogenuri di alchile)

Gli aloalcani sono composti formalmente derivanti dagli alcani per sostituzione di almeno un atomo di idrogeno con un alogeno.



I legami alogeno-carbonio hanno carattere polare



Un gruppo nucleofilo può sostituire l'alogeno.

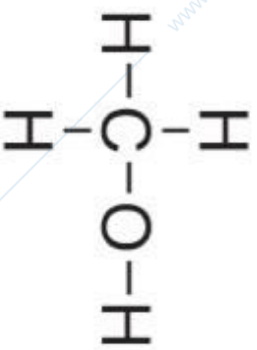


Gli aloalcani subiscono reazioni di sostituzione nucleofila.

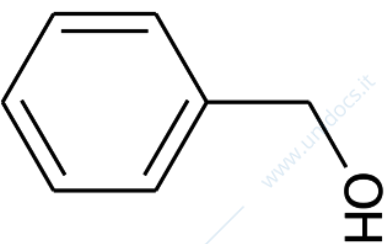
Alcoli



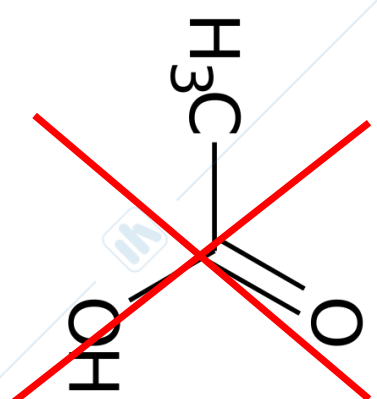
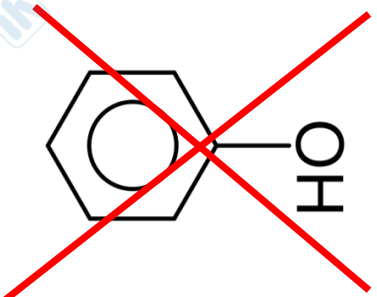
Un alcol è un composto organico contenente un **ossidril** **non direttamente congiunto a un anello benzenico o con un gruppo carbonile** ($> C = O$).



Metanolo



alcol benzilico



Gli alcoli formano tra loro legami a idrogeno intermolecolari.

Nomenclatura alcoli

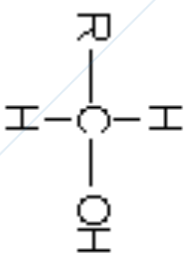
- Si aggiunge la desinenza **-olo** al nome dell'idrocarburo omologo. La posizione dell'ossidrilica è indicata dal numero dell'atomo di carbonio a cui è legato.

Metanolo, etanolo, 1-propanolo, 2 propanolo.

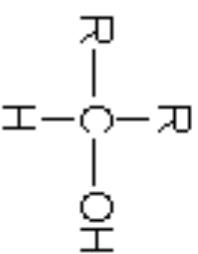
- Si aggiunge al termine alcol la denominazione del gruppo alchilico con desinenza **-ico**.

Alcol metilico, alcol etilico, alcol propilico, alcol isopropilico.

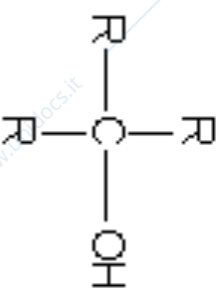
Gli alcoli sono distinti in **primari**, **secondari** e **terziari** a seconda dell'atomo di carbonio a cui l'ossidrile è legato.



alcol primario



alcol secondario



alcol terziario



primario



secondario



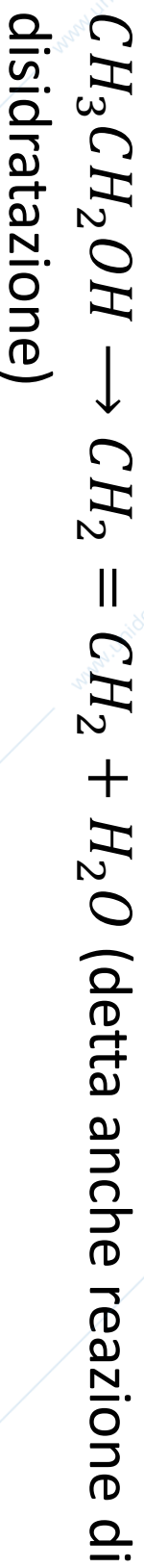
terziario

Reazioni di alcoli

Reazioni di sostituzione



Reazioni di eliminazione



Reazioni di ossidazione (spesso con Cr^{6+} come catalizzatore es: CrO_3 , $Na_2Cr_2O_7$):

- Alcoli primari, l'ossidazione forma un'aldeide o un acido carbossilico.
- Alcoli secondari, l'ossidazione forma un chetone.
- Non avviene ossidazione su alcoli terziari.

Poliooli

I poliooli sono composti organici contenuti più gruppi ossidrilici.

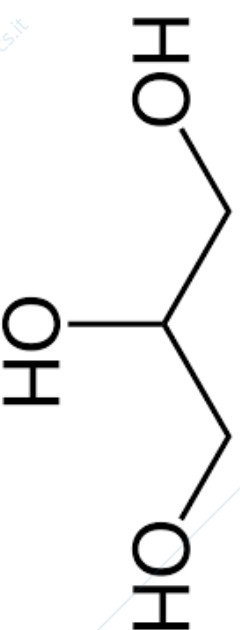
I dioli hanno due gruppi ossidrilici.

Glicole etilenico (nome IUPAC: etandiolo)



I trioli hanno tre gruppi ossidrilici.

Glicerina o glicerolo (nome IUPAC: propantriolo)

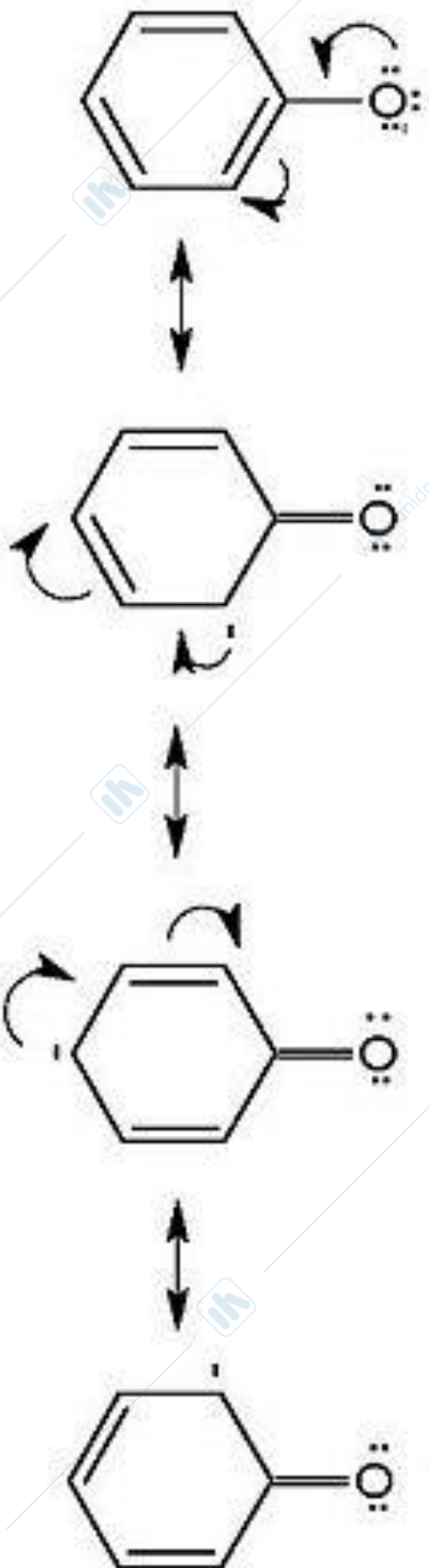


Fenoli

Nei fenoli l'ossidrilica è legato direttamente all'anello aromatico.

I fenoli, a differenza degli alcoli, sono debolmente acidi.

La risonanza dell'anione delocalizza la carica negativa della base coniugata stabilizzandolo.



Il fenolo è in solubile in acqua, ma grazie alla sua acidità è solubile in soluzioni basiche.

Eteri

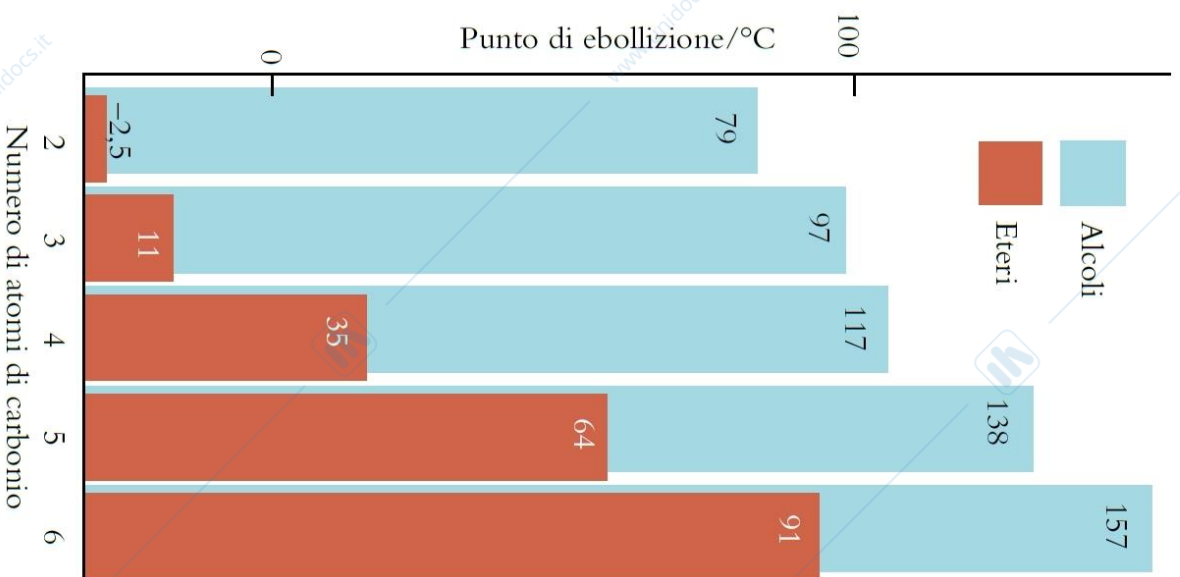
Gli eteri sono composti organici in cui un atomo di ossigeno lega a se due gruppi alchilici o arilici.



Gli eteri sono più volatili degli alcoli a parità di massa molecolare, perché non possono formare tra loro legami a idrogeno.

Formano legami a idrogeno con l'acqua ma in numero minore degli alcoli, possono accettare ma non donare protoni.

Sono altamente infiammabili, ma in generale non sono molto reattivi, per cui sono dei buoni solventi organici.



Punto di ebollizione degli eteri è inferiore a quello degli alcoli loro isomeri.

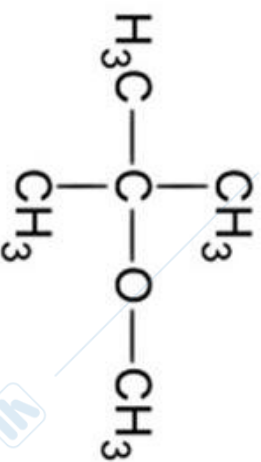
**Gli alcoli formano legami a idrogeno, gli eteri no.
Le molecole rappresentate non sono ramificate.**

Nomenclatura eteri

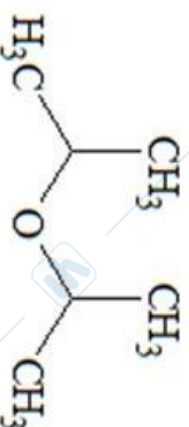
Nella nomenclatura tradizionale i nomi dei gruppi alchilici e arilici vanno indicati in ordine alfabetico seguiti dal termine etere.



Dimetil-etere



Metil-ter-buttil-etere



Diisopropil-etere