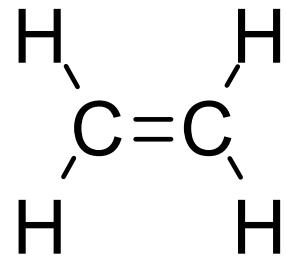


Chimica Organica

Idrocarburi insaturi
(le reazioni degli alcheni
e degli alchini)

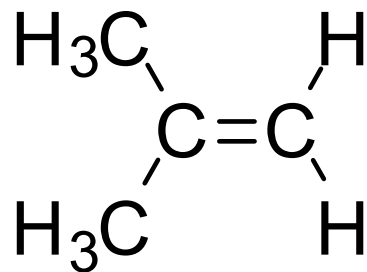
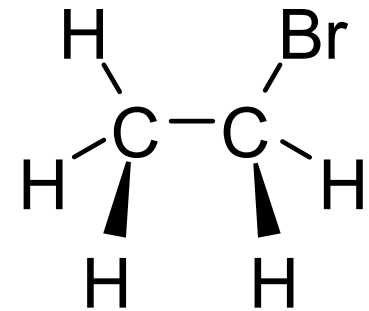
- regola di Markovnikov;
- addizione di alogeni e meccanismo di reazione;
- reazione di idrossilazione con permanganato e tetrossido di osmio;
- reazione di ozonolisi in ambiente riducente ed ossidante;
- idrogenazione con idrogeno e Pd.
- Addizione di idrogeno, di acqua, di acidi alogenidrici ed alogeni agli alchini

La regola di Markovnikov



etilene

+



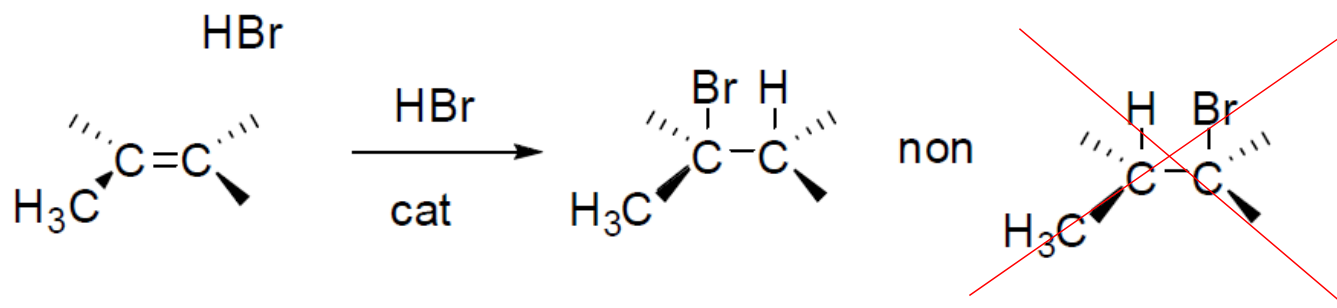
2-metilpropene

+



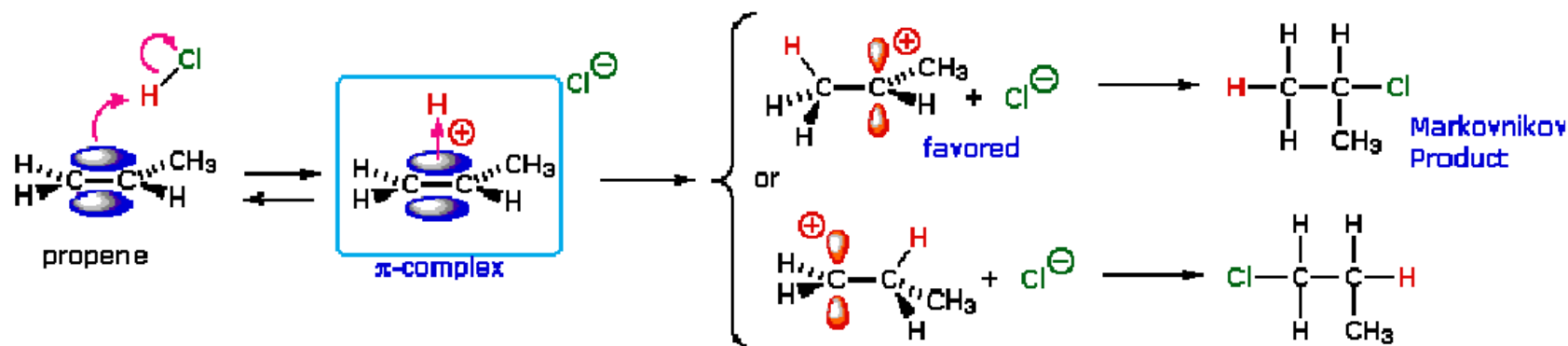
?

la regola di Markovnikov

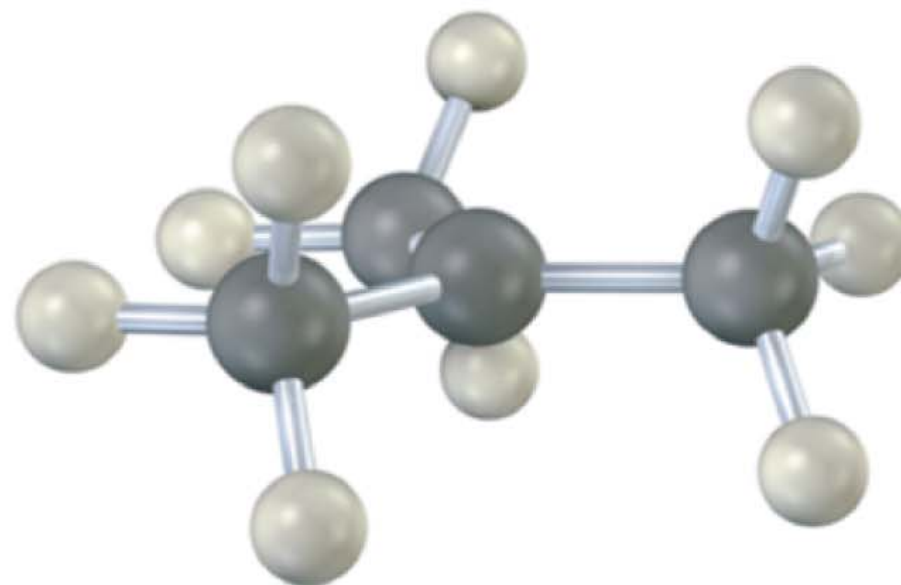
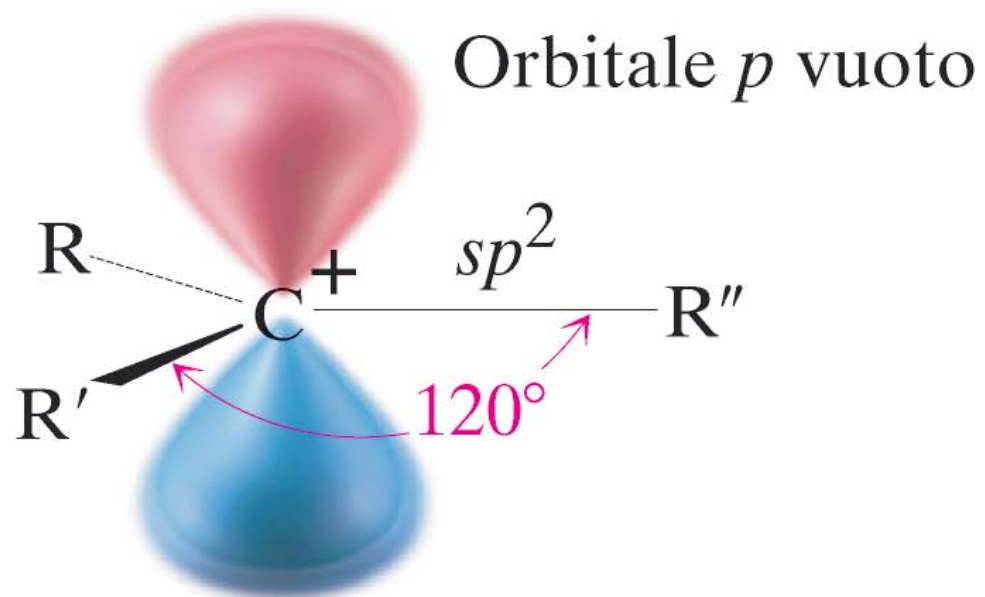


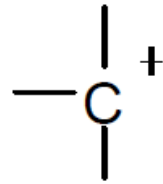
Regola di Markovnikov: Nelle addizioni di HX agli alcheni, H si lega al carbonio che porta il minor numero di sostituenti alchilici e X si lega al carbonio che porta il maggior numero di sostituenti.

Razionalizzazione: si forma il carbocatione intermedio più stabile (più sostituito)

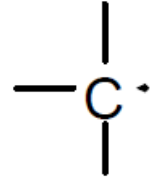


struttura elettronica del carbocatione

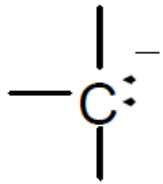




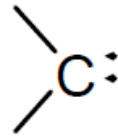
carbocatione



radicale

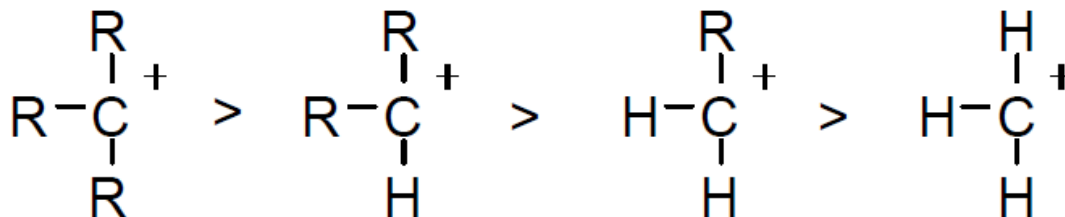


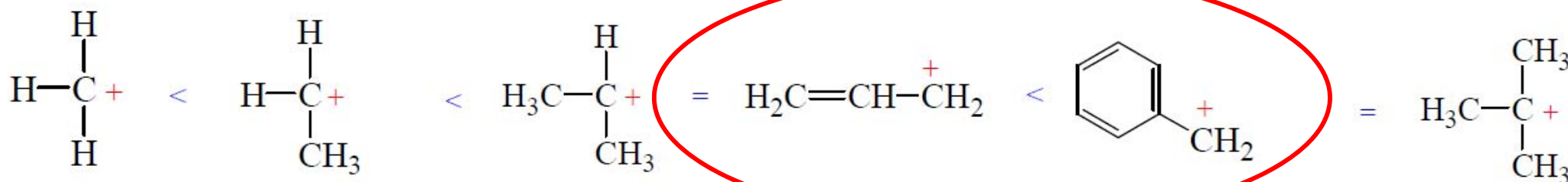
carbanione



carbene

Stabilità dei carbocationi





Le singole forme di risonanza sono immaginarie, ma la molecola è descritta da tutte le formule contemporaneamente.

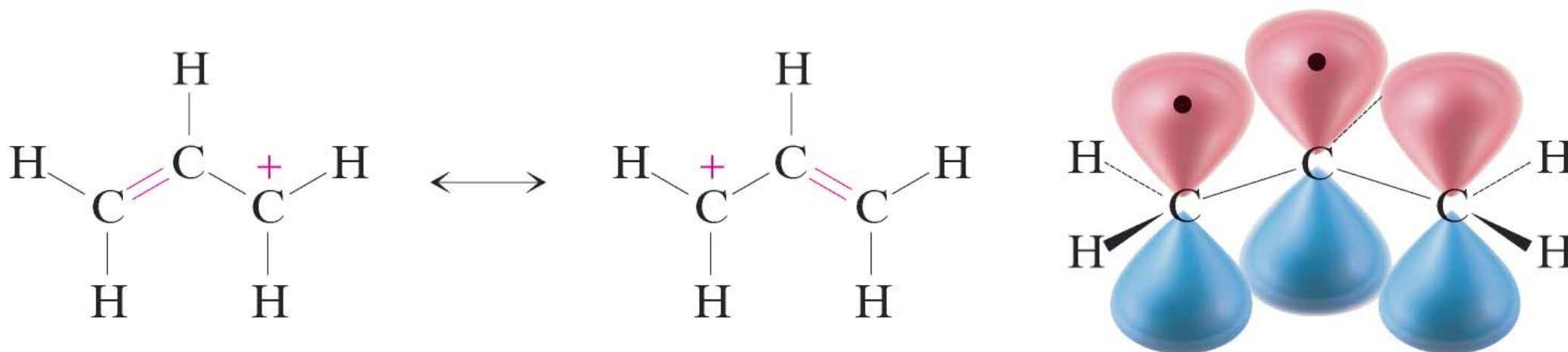
Ciascuna forma di risonanza deve essere una valida struttura di Lewis e conformarsi alle comuni regole di valenza.

Le forme di risonanza si differenziano soltanto per la distribuzione degli elettroni. La posizione degli atomi non varia da una forma all'altra.

Le forme di risonanza non sono necessariamente equivalenti. Quelle di maggior importanza hanno tutti gli atomi con 8 elettroni, maggior numero di legami, minor separazione di carica, cariche negative su atomi elettronegativi.

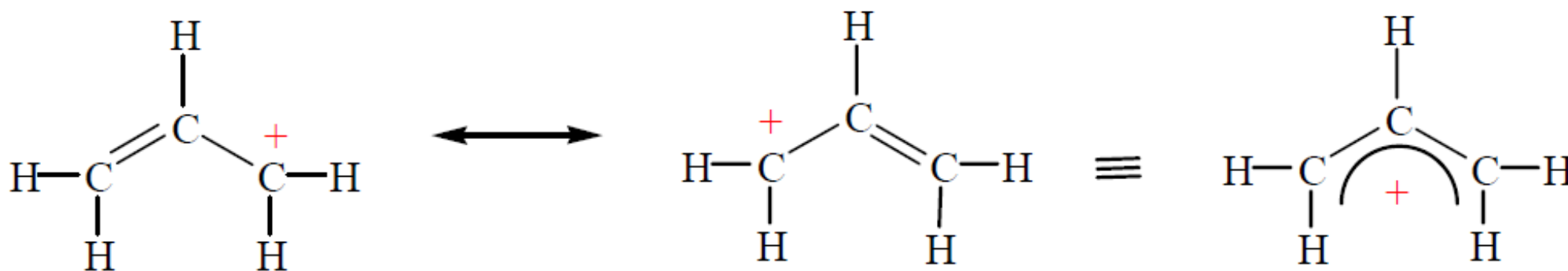
La possibilità di disegnare più formule di risonanza indica una stabilità molto superiore.

carbocationi allilici

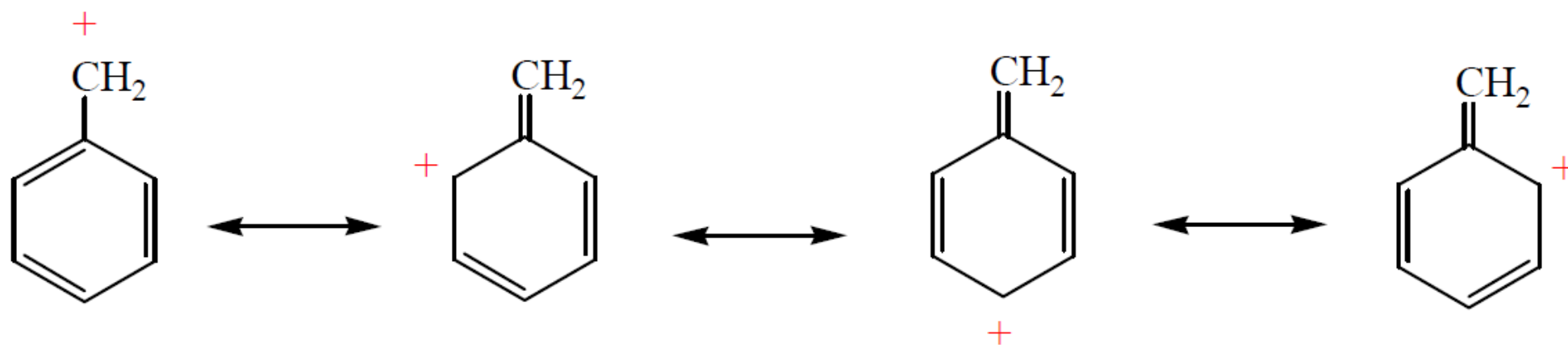


l'orbitale p vuoto del carbonio positivo
si può sovrapporre con gli orbitali p
del doppio legame

esempi di risonanza

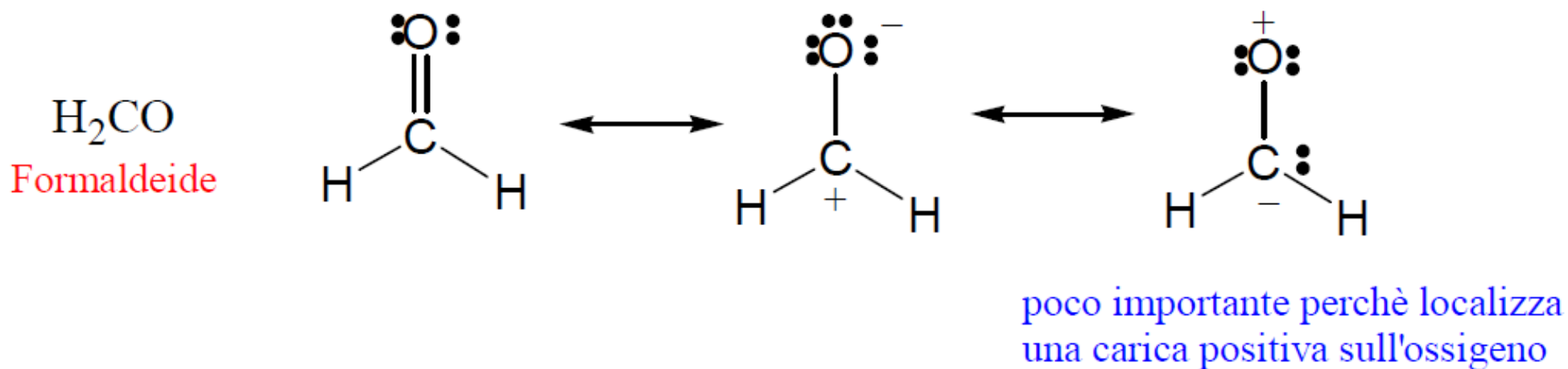
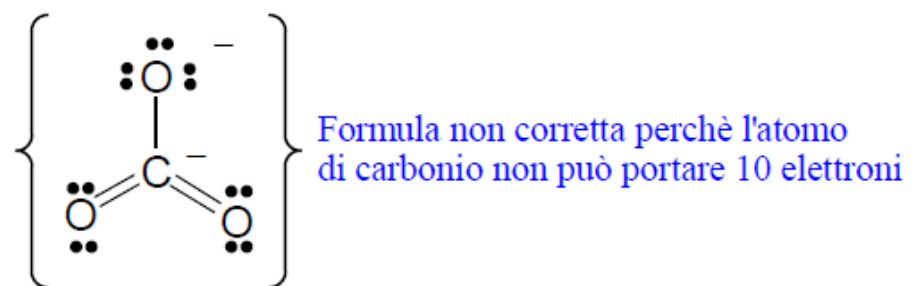
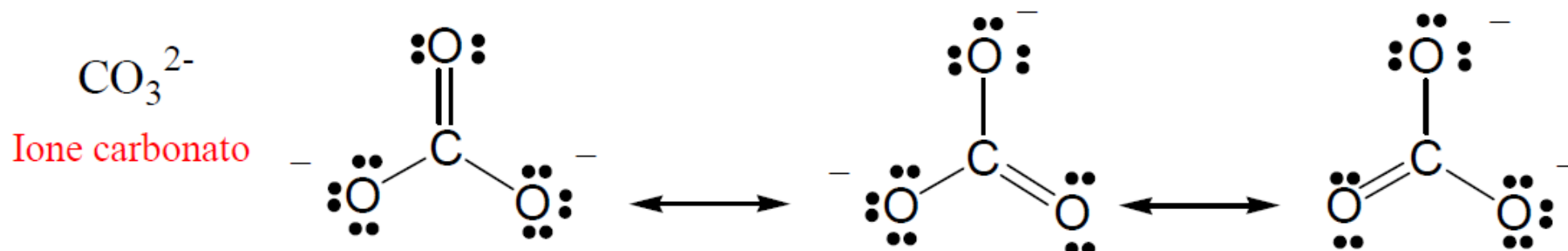


Catione allilico

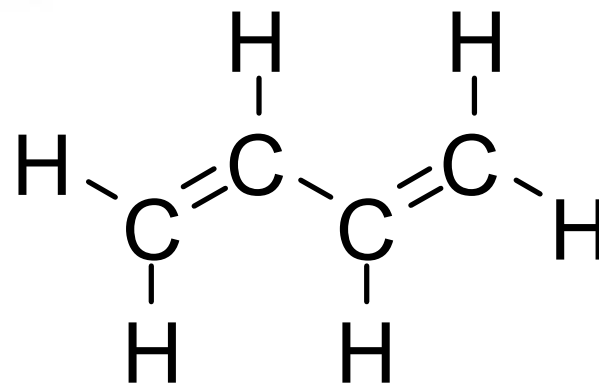
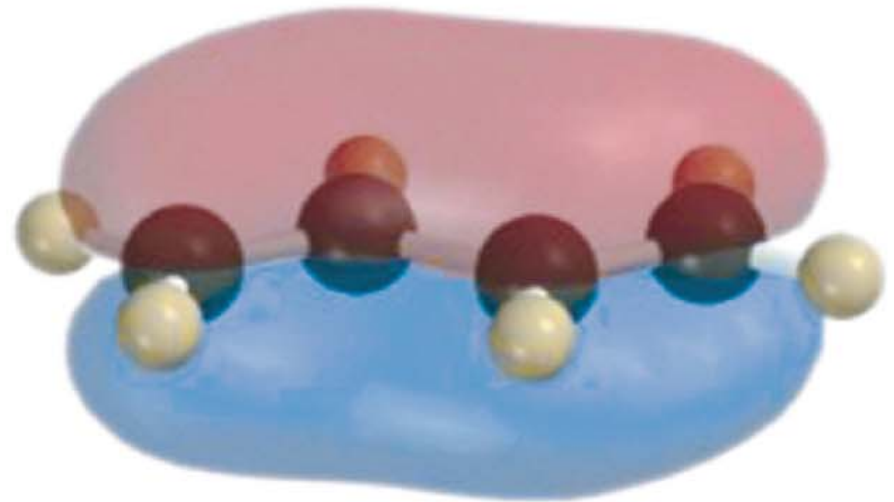
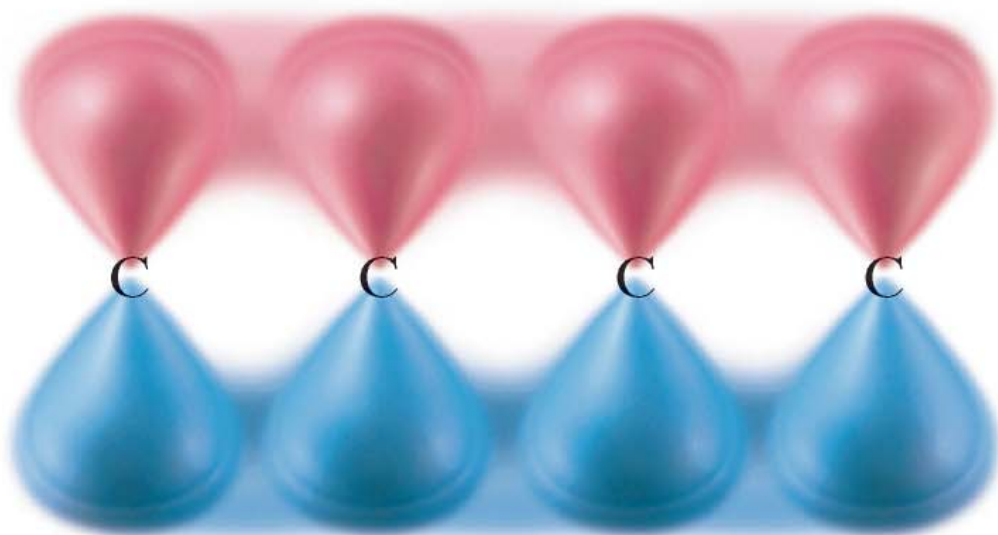


Catione benzilico

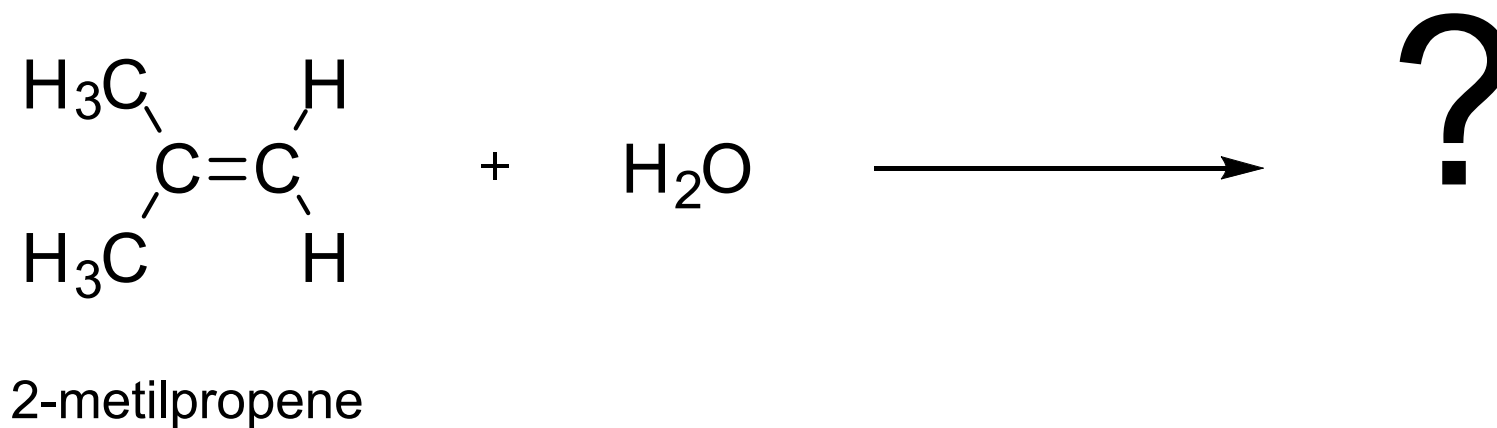
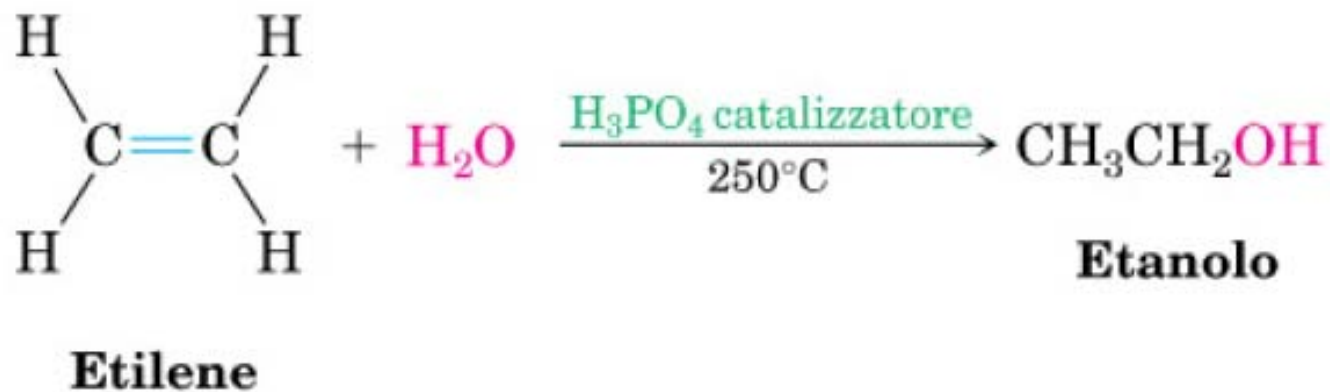
esempi di risonanza



dieni coniugati

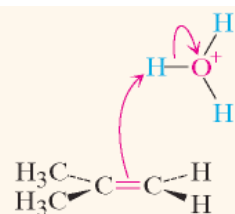


addizione di acqua ad alcheni



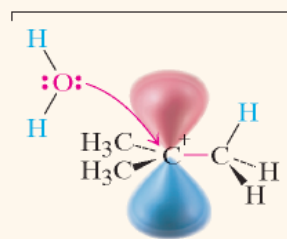
meccanismo di idratazione acida

1 Un atomo di idrogeno dell'elettrofilo H_3O^+ è attaccato dagli elettroni π del doppio legame nucleofilo, si forma così un nuovo legame C-H. Sull'altro atomo di carbonio rimane una carica + e un orbitale p vuoto. Allo stesso tempo, due elettroni del legame H-O si spostano sull'ossigeno, formando una molecola neutra di acqua.



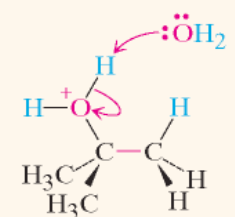
2-Metilpropene

1



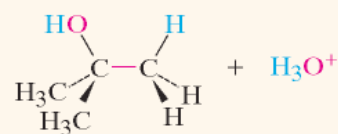
Carbocatione

2



Alcol protonato

3



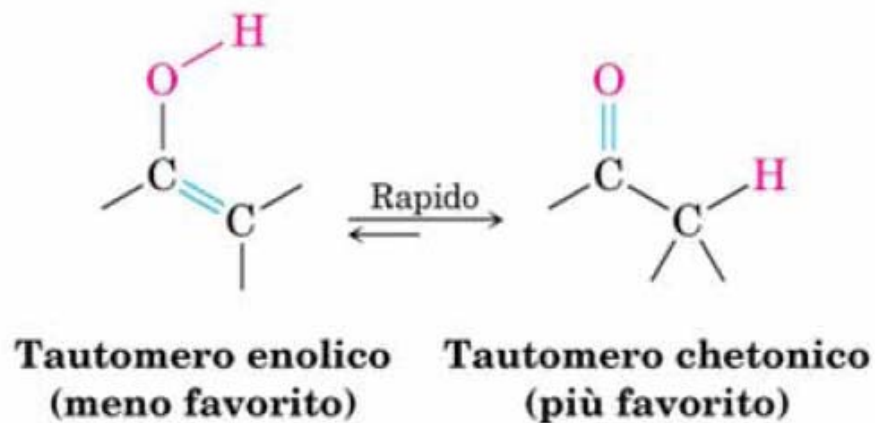
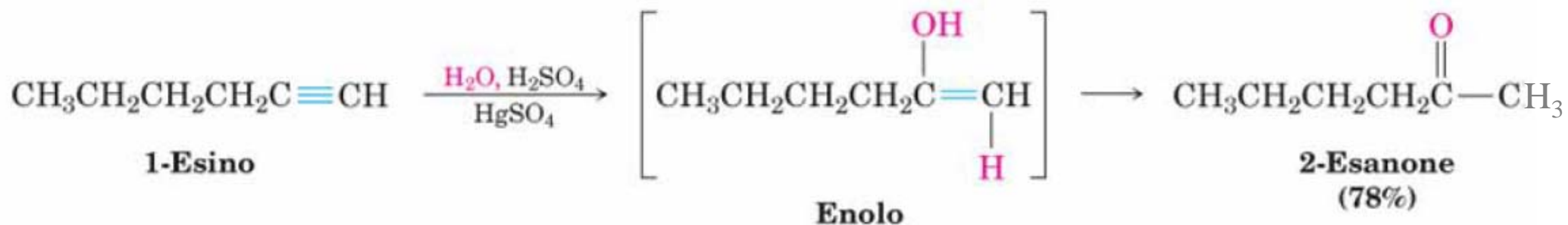
2-Metilpropan-2-olo

2 Il nucleofilo H_2O cede una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente, formando un legame C-O e lasciando una carica positiva sull'ossigeno dell'alcol protonato, che è il prodotto di addizione.

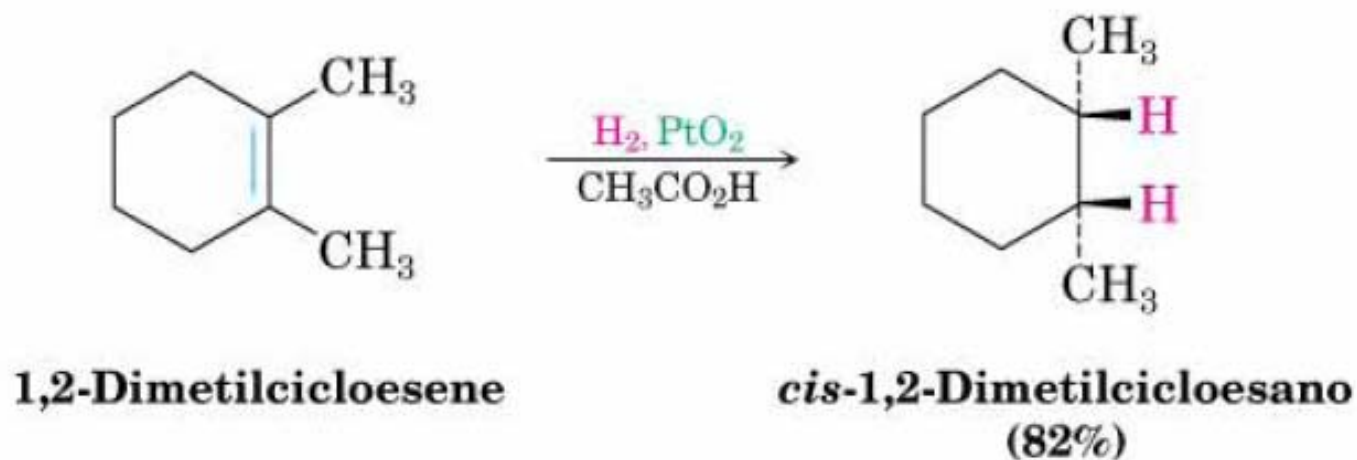
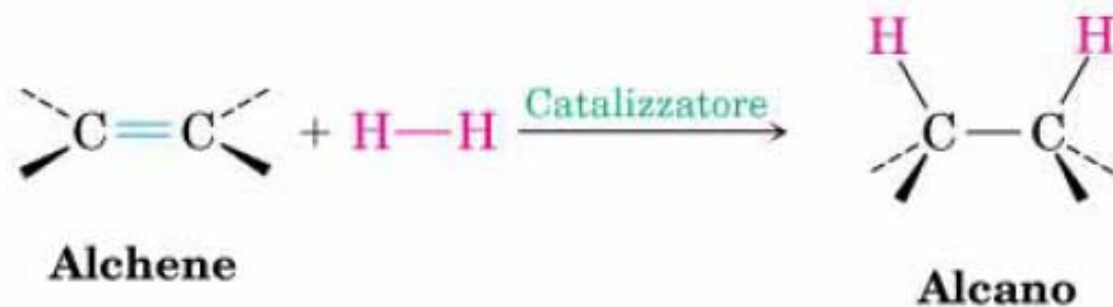
3 L'acqua si comporta da base e strappa H^+ , rigenerando H_3O^+ e portando all'alcol neutro, che è il prodotto finale di addizione.

la protonazione porta a un carbocatione intermedio che successivamente reagisce con l'acqua

addizione di acqua ad alchini



idrogenazione



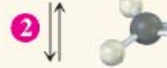
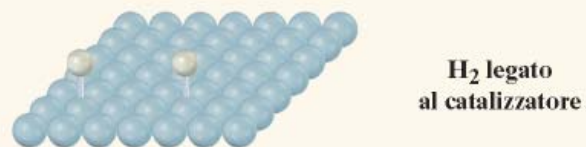
La reazione viene con stereochimica *sin* (cioè contrario di anti)

meccanismo di idrogenazione

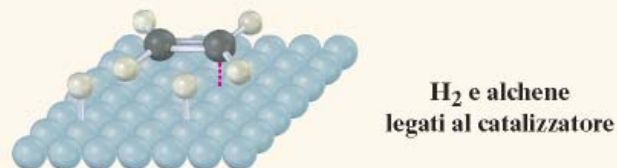
1 L'idrogeno molecolare viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore e si dissocia in atomi di idrogeno.



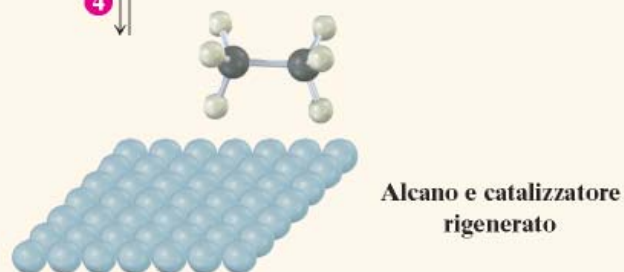
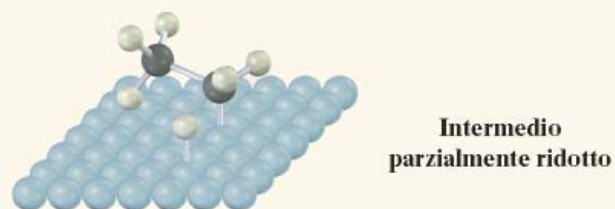
2 L'alchene viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore usando il suo legame π per complessare gli atomi del metallo.



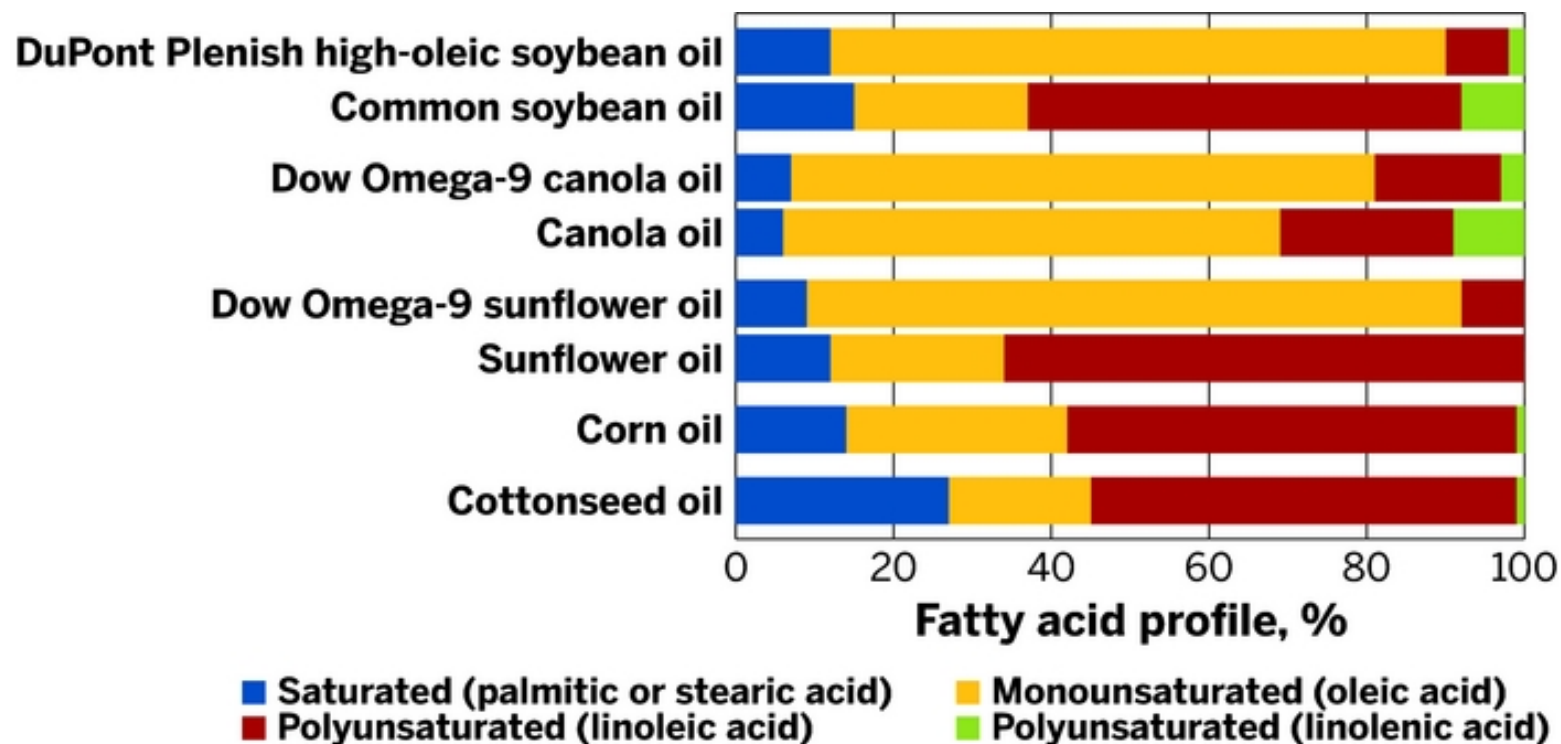
3 Un atomo di idrogeno è trasferito dal metallo ad uno degli atomi di carbonio dell'alchene, formando un intermedio parzialmente ridotto avente un legame C-H e un legame σ carbonio-metallo.



4 Un secondo idrogeno è trasferito dal metallo al secondo carbonio, dando come prodotto l'alcano e rigenerando il catalizzatore. Dal momento che entrambi gli idrogeni sono trasferiti sulla stessa faccia dell'alchene, la riduzione ha stereochimica sin.



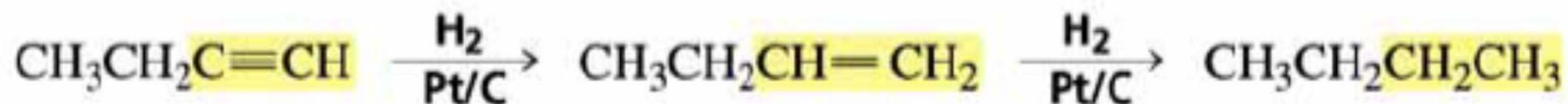
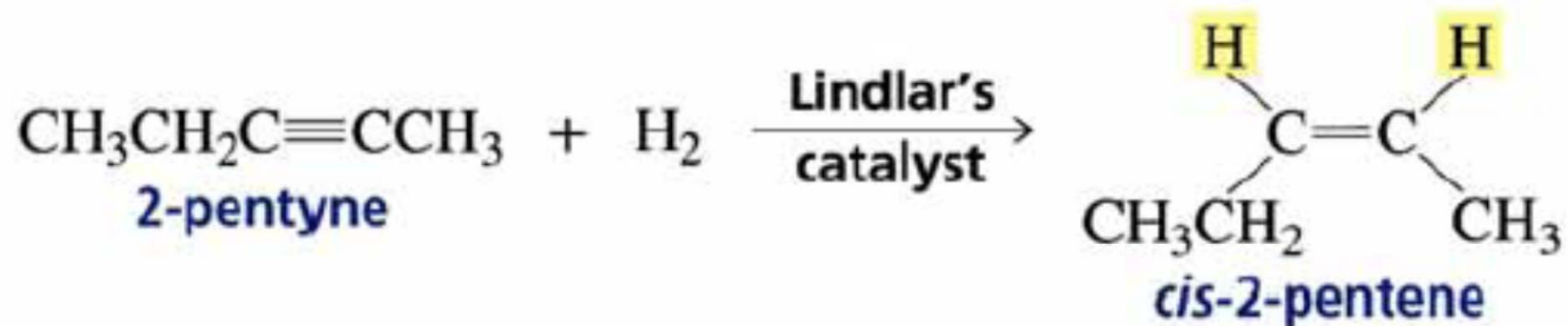
Acidi grassi insaturi

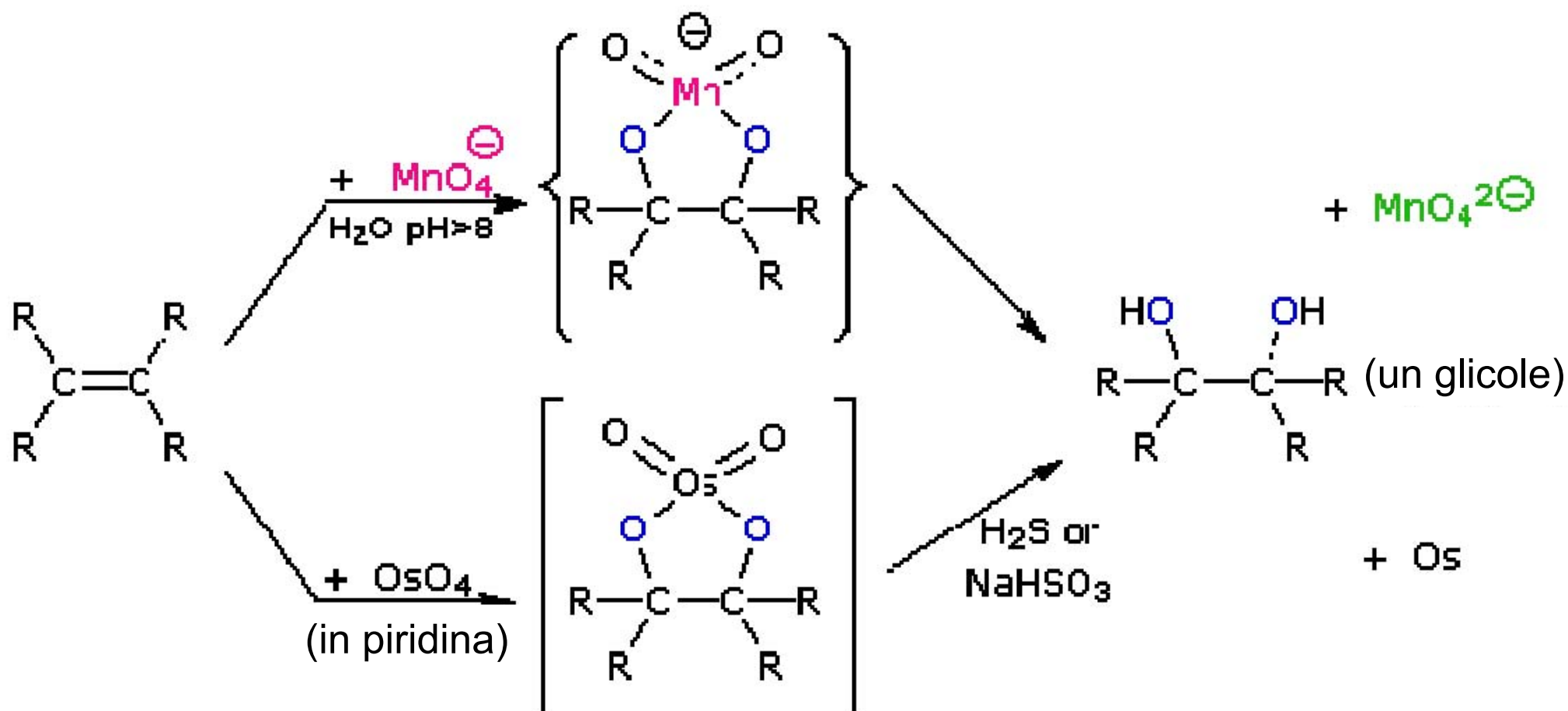


Replacing-Trans-Fat.pdf

<http://cen.acs.org/articles/90/i11/Replacing-Trans-Fat.html>

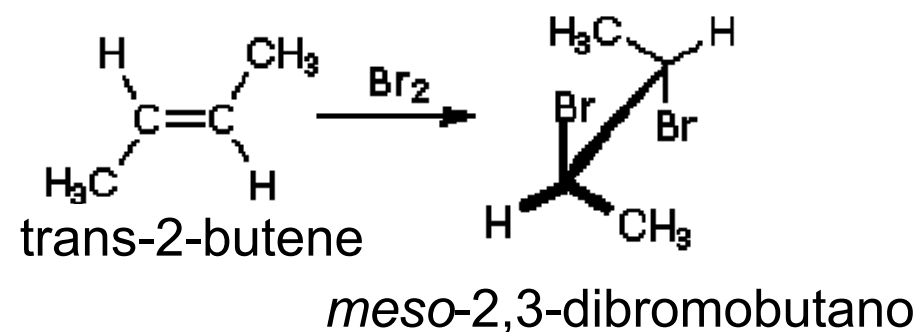
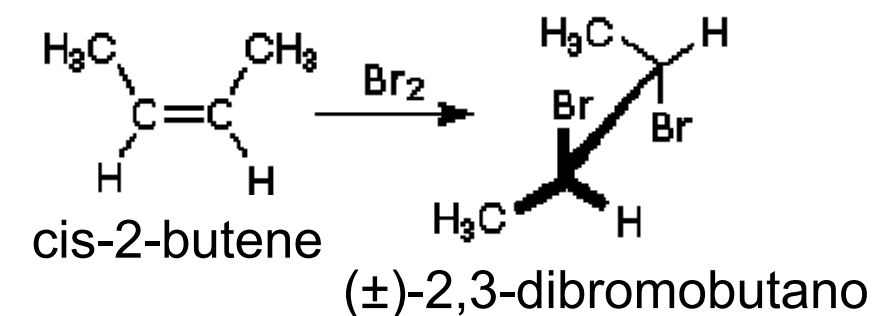
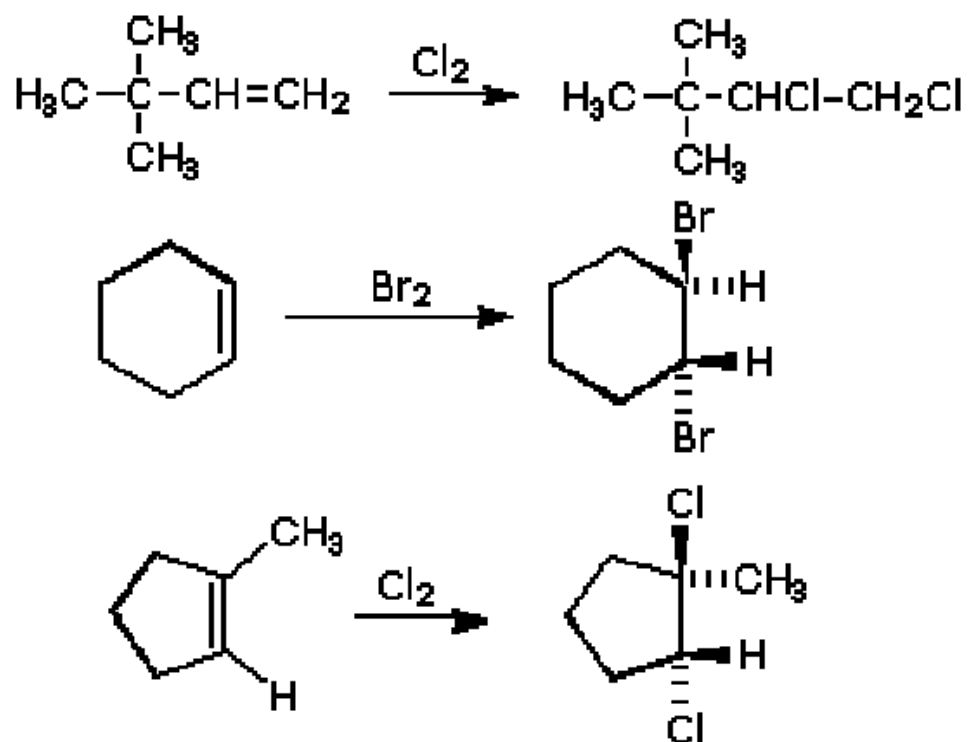
idrogenazione di alchini





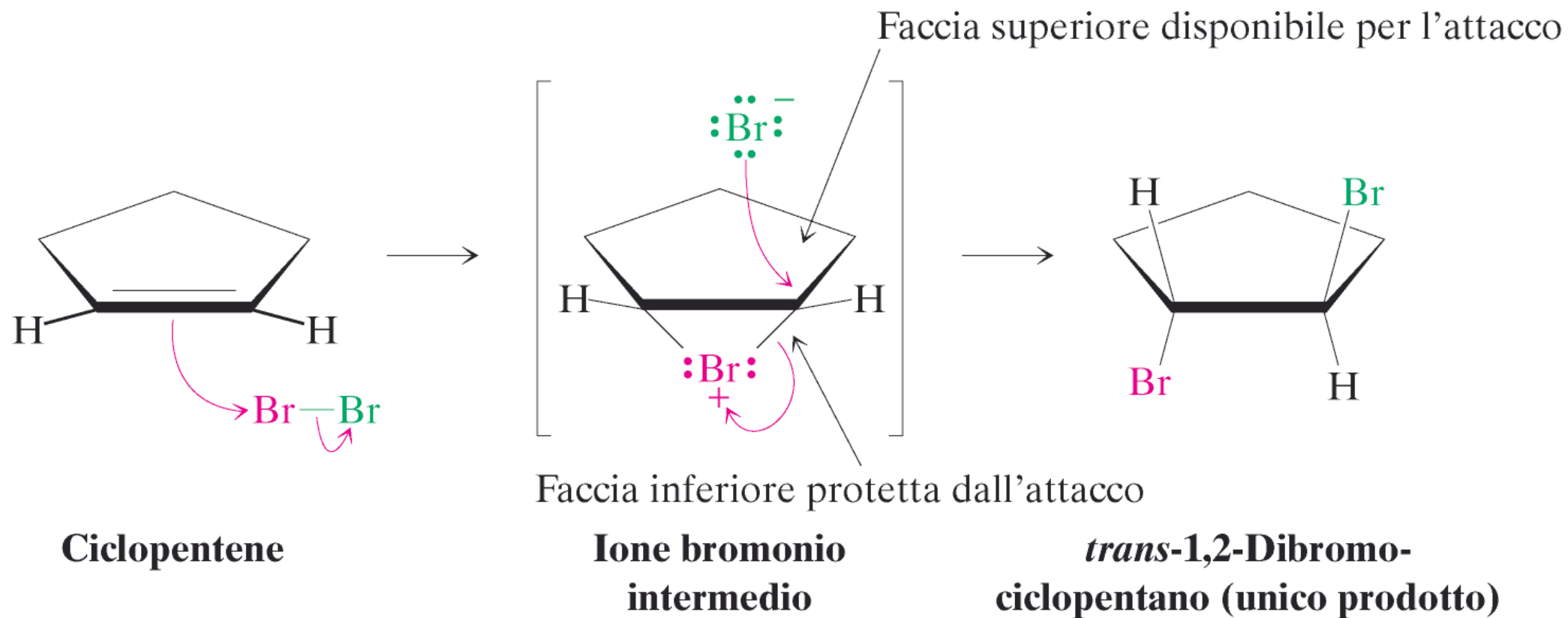
La reazione viene con stereochimica *sin* (cioè contrario di anti)

alogenazione

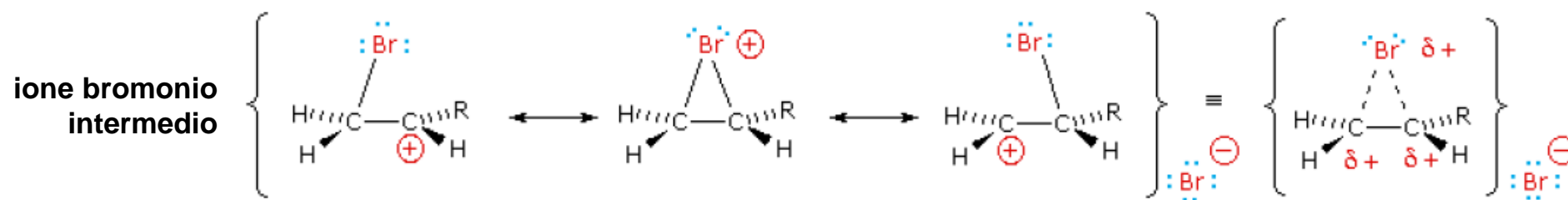
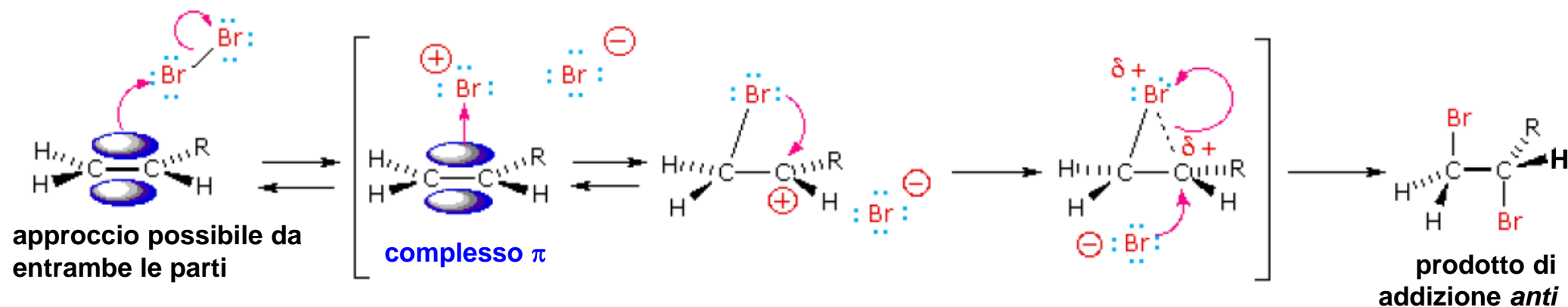


Il due atomi di alogeno si legano da parti opposte rispetto al piano della molecola (addizione *anti*)

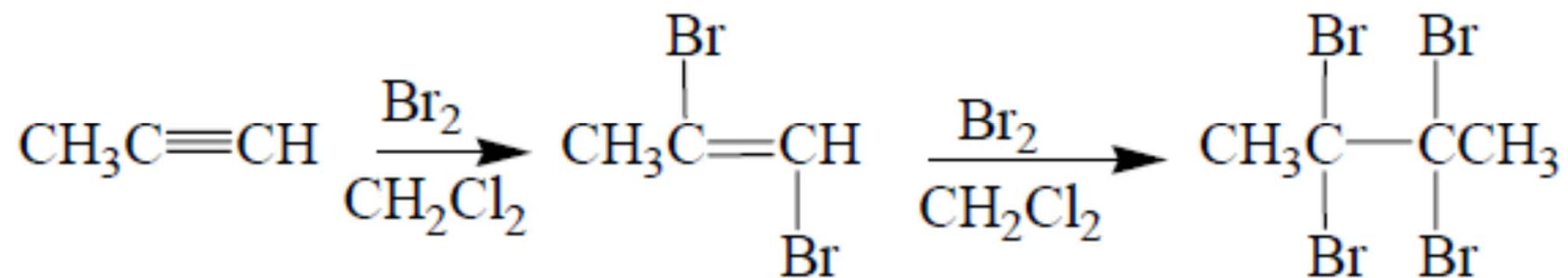
meccanismo dell'addizione di bromo



meccanismo alogenazione



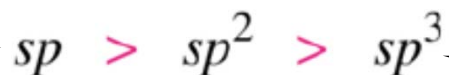
alogenazione di alchini



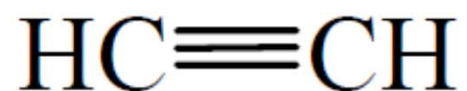
acidità del legame C-H

Elettronegatività relative degli stati di ibridazione del C

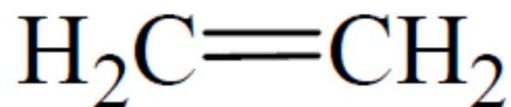
più elettronegativo



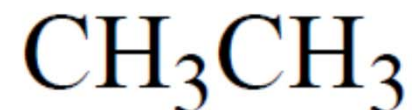
meno elettronegativo



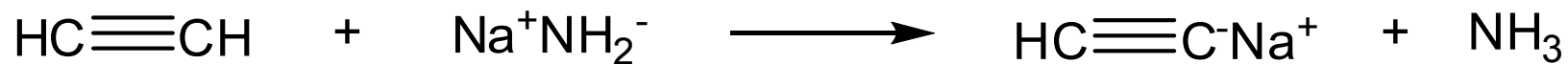
$$pK_a = 25$$



$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 50$$



acetiluro di calcio (CaC_2)

Reagisce rapidamente a contatto con l'acqua generando Acetilene e Idrossido di Calcio

