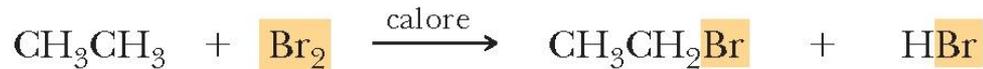
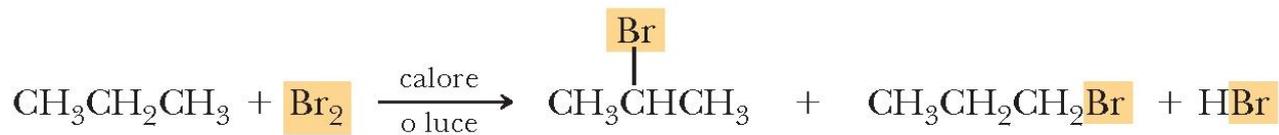


Alogenazione di alcani



Etano

Bromoetano
(Bromuro di etile)



Propano

2-Bromopropano
(92%)

1-Bromopropano
(8%)

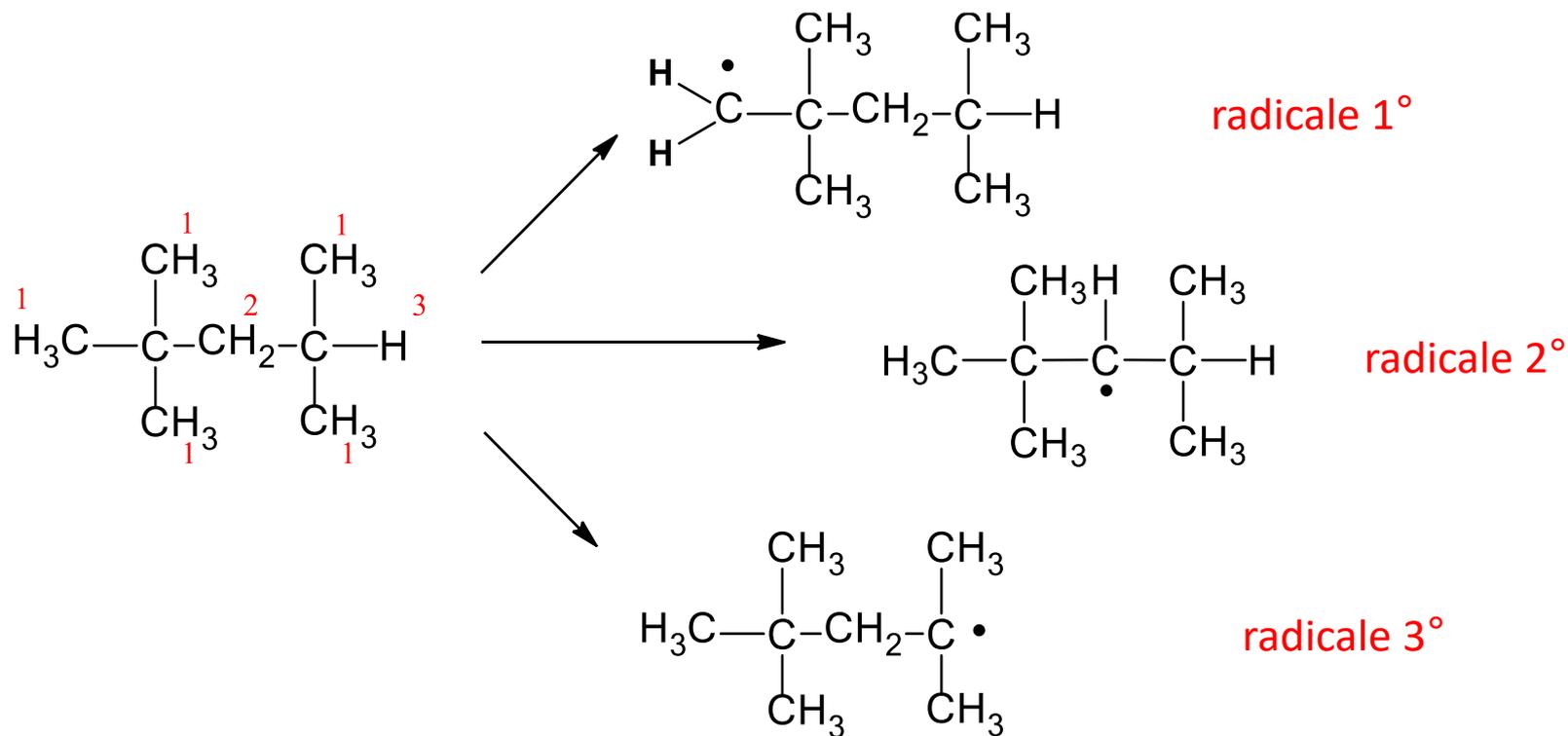
Distribuzione dei prodotti	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$
Previsione sulla base del rapporto di 6 H primari vs. 2 H secondari	75%	25%
Valori sperimentali	8%	92%

Evidentemente, gli H 2° sono più reattivi degli H 1°

Orientamento dell'alogenazione

Qual è il punto più reattivo di un alcano? Di tutti gli idrogeni presenti, qualcuno reagisce prima (più velocemente)?

Notiamo che nel 2,2,4-trimetil pentano ci sono H **primari, secondari e terziari**



Alcuni H vengono strappati più velocemente perché formano dei radicali più stabili

Tabella 8.7 Entalpie di dissociazione di legame per alcuni legami C—H

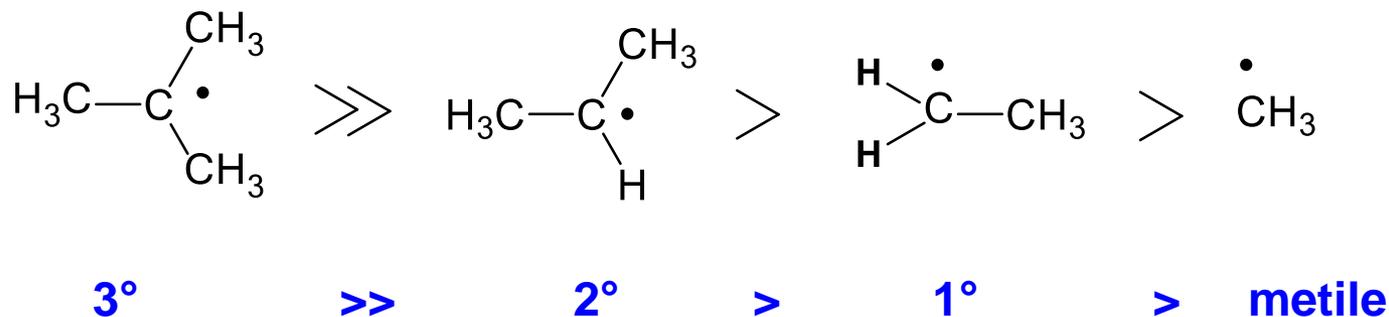
Idrocarburo	Radicale	Nome del radicale	Tipo di radicale	ΔH^0 [kJ(kcal)/mol]	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{—H}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot$	Allile	Allilico	372 (89)	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$	Benzile	Benzilico	376 (90)	
$(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	<i>terz</i> -Butile	3°	405 (97)	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$	Isopropile	2°	414 (99)	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	Etile	1°	422 (101)	
$\text{CH}_3\text{—H}$	$\text{CH}_3\cdot$	Metile	Metilico	439 (105)	
$\text{CH}_2=\text{CH—H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$	Vinile	Vinilico	464 (111)	

Più facilmente si rompe legame C-H, **più il radicale** che si forma è stabile.

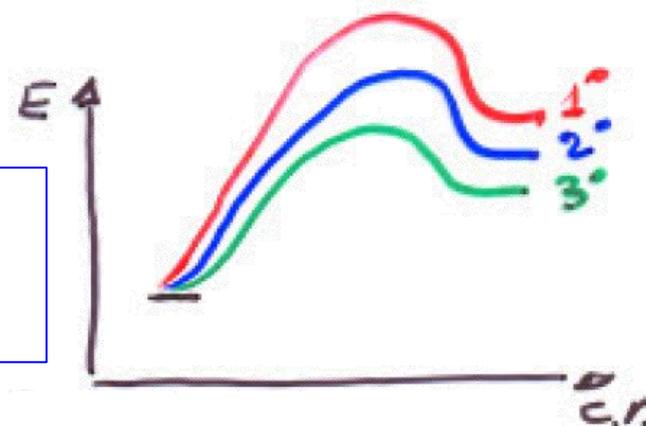
Più il radicale è stabile, **più velocemente** si formerà.

Orientamento dell'alogenazione

Stabilità dei radicali



NON è una questione termodinamica ma CINETICA !!!
È più bassa l'energia di attivazione per generare un radicale $3^\circ \gg 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^\cdot$



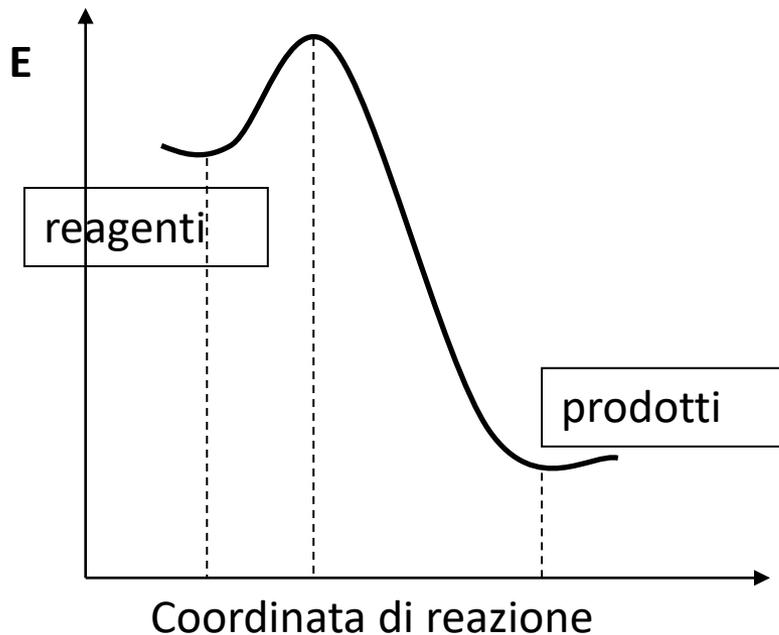
Postulato di Hammond: in una reazione endotermica, lo stato di transizione assomiglia ai prodotti (intermedio in questo caso). Viceversa in una reazione esotermica, lo stato di transizione assomiglia ai reagenti.

Come conseguenza del postulato di Hammond, siccome lo stato di transizione assomiglia all'intermedio, i fattori che stabilizzano l'intermedio stabilizzano anche lo stato di transizione (che è vicino in energia e quindi strutturalmente simile) e accelerano la reazione.

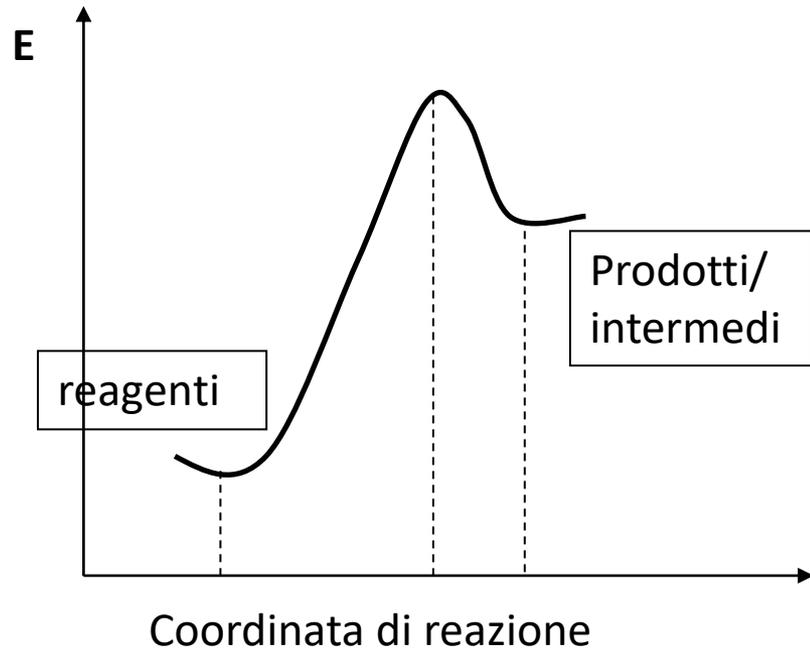
POSTULATO DI HAMMOND

La struttura dello stato di transizione assomiglia alla struttura della specie stabile più vicina come energia

• Gli stati di transizione di reazioni esotermiche assomigliano, come struttura, ai reagenti



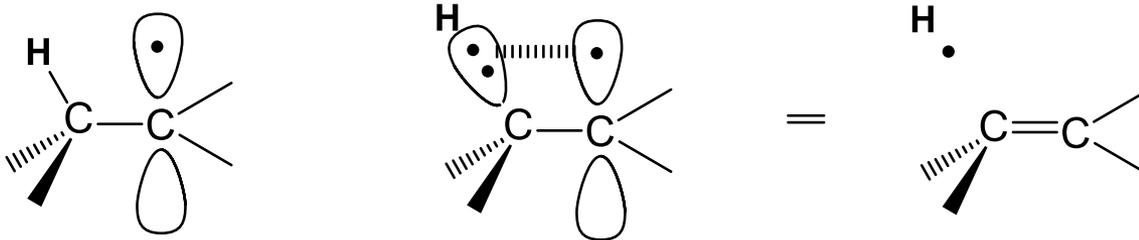
• Gli stati di transizione di reazioni endotermiche assomigliano, come struttura, ai prodotti/intermedi



Due punti vicini sulla c.d.r. hanno struttura simile.

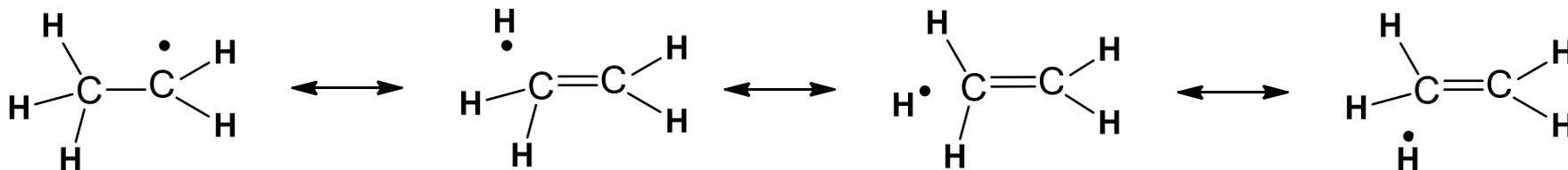
I radicali liberi sono planari e presentano l'elettrone spaiato in un orbitale p perpendicolare al piano

Questo orbitale può, sovrapponendosi ad un orbitale σ , dare delocalizzazione dell'è spaiato



Questo effetto prende il nome di **iperconiugazione** fenomeno che coinvolge i legami σ con gli H vicini e porta ad una delocalizzazione dell'elettrone spaiato sugli H vicini (con risultante stabilizzazione della specie radicalica).

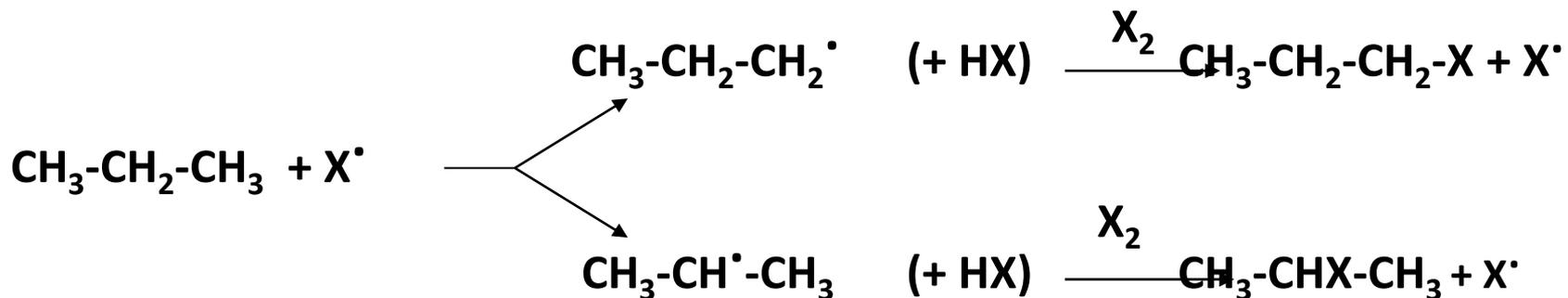
Tante più strutture di risonanza si possono scrivere tanto più stabile è il radicale
per il radicale etile (**Et[•]**) ci sono 3 strutture di iperconiugazione (4 in totale)



t-Bu[•]	>>	i-Pr[•]	>	Et[•]	>	Me[•]
10 formule		7 formule		4 formule		1 formule

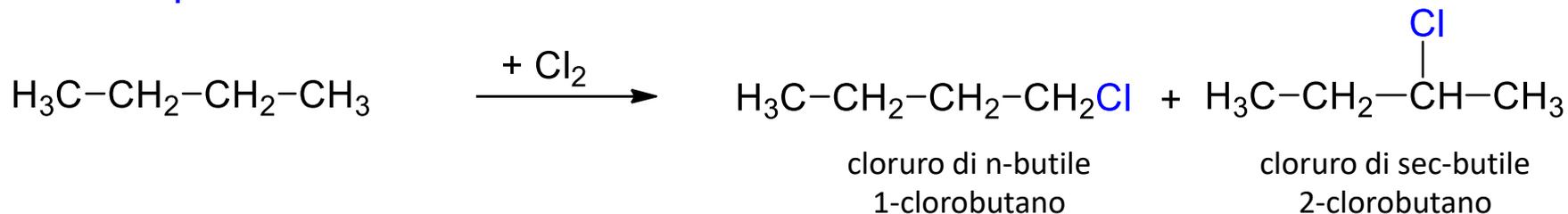
Lo stadio lento è $X^\bullet + RH \longrightarrow \text{HX} + R^\bullet$

Per il propano



La velocità con cui si forma l'alogenuro alchilico dipende dalla velocità con cui si forma il radicale alchilico

Nella mono-alogenazione di un alcano, si può prevedere quanti prodotti si formano e in che quantità?



Il rapporto in cui si formano i prodotti dipende da:

1. **fattore statistico o probabilistico** (quanti sono i protoni che una volta sostituiti danno quel prodotto)
2. **velocità relativa** con cui si formano i radicali: tanto più è stabile il radicale, più velocemente si forma.

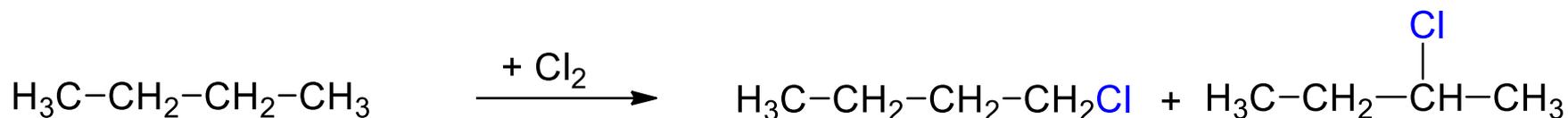
$\frac{\text{cloruro di n-butile}}{\text{cloruro di sec-butile}} = \frac{n^\circ \text{ H } 1^\circ \times \text{reattività H } 1^\circ}{n^\circ \text{ H } 2^\circ \times \text{reattività H } 2^\circ}$

i fattori di reattività sono noti per le più comuni reazioni di alogenazione radicalica

per il Br₂ 3° : 2° : 1° = 1600 : 82 : 1

per il Cl₂ 3° : 2° : 1° = 5.0 : 3.8 : 1

il Br₂ è molto meno reattivo del Cl₂



cloruro di n-butile	=	$\frac{\text{n}^\circ \text{H } 1^\circ \times \text{reattività H } 1^\circ}{\text{n}^\circ \text{H } 2^\circ \times \text{reattività H } 2^\circ}$
cloruro di sec-butile		

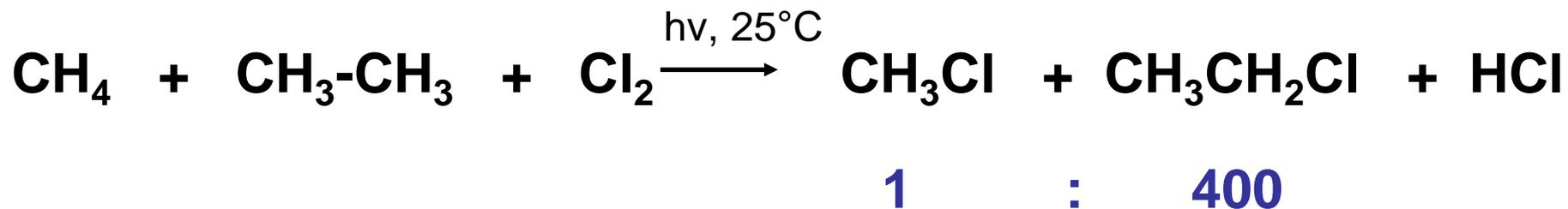
cloruro di n-butile	=	$\frac{6 \times 1}{4 \times 3.8}$	=	$\frac{6}{15.2}$	=	$\frac{30\%}{70\%}$
cloruro di sec-butile						

il Br₂ è molto meno reattivo del Cl₂

La bromurazione del metano è 375.000 volte più lenta della clorurazione!!

Regola selettività/reattività: in una serie di reazioni analoghe, tanto meno un reagente è reattivo, tanto più sarà selettivo.

REAZIONI COMPETITIVE



Un H primario è 400 volte
più reattivo del metano

SCALA REATTIVITA'



VALE PER:

1. H appartenenti alla stessa molecola (**orientamento**, regiochimica)
2. H di alcani diversi (**rapporto di reattività**)

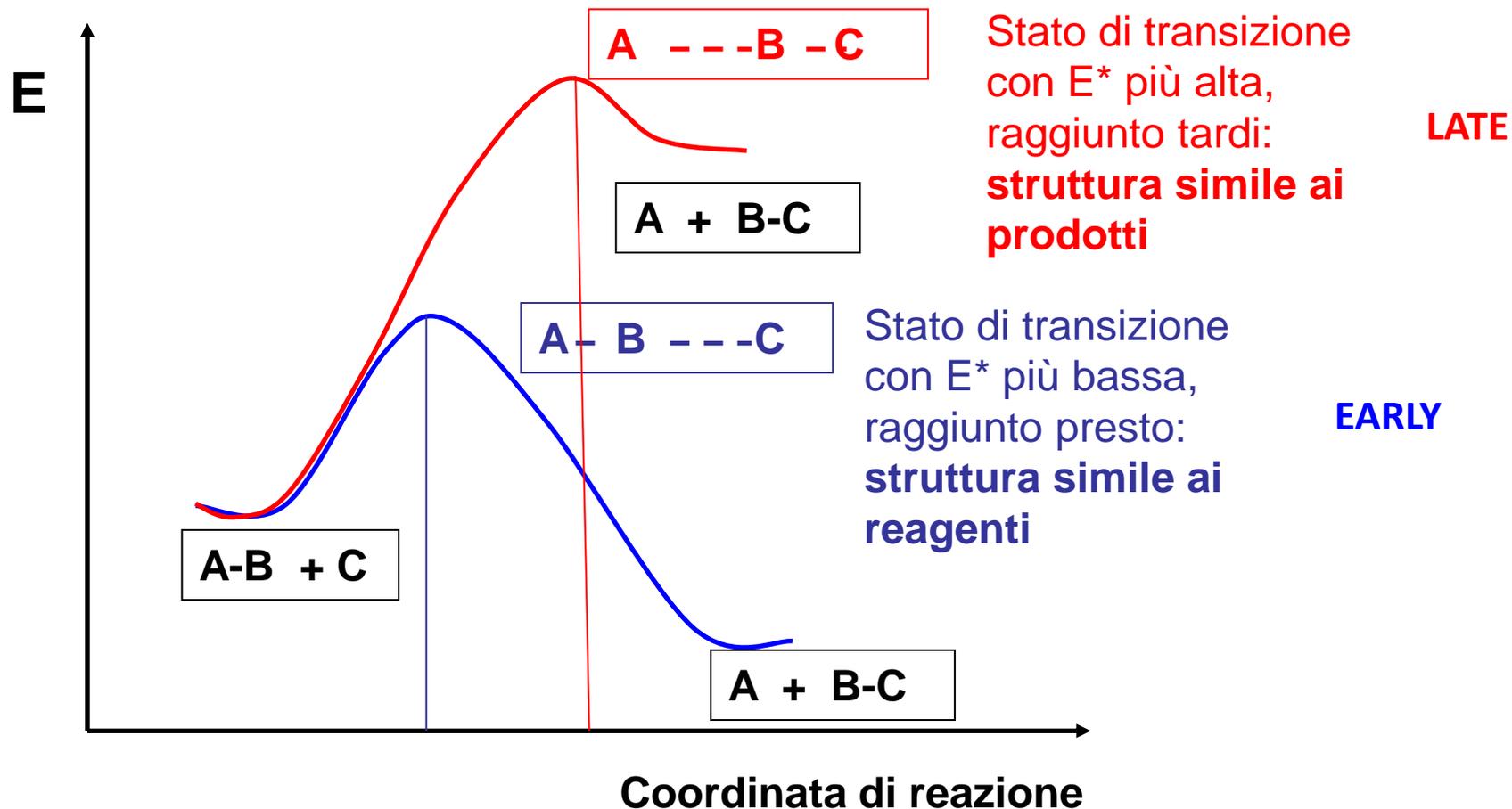
SCALA DI REATTIVITA'

Confronto tra le velocità relative

CI DICE

1. **CHE COSA** avviene: un radicale alogeno, per esempio, si lega a un atomo di H sottraendolo al metano; l'attacco alternativo al carbonio con espulsione del radicale H è molto più lento e non avviene.
2. **DOVE** avviene: un radicale alogeno sottrae H preferenzialmente dall'etano che dal metano, da un C terziario piuttosto che secondario piuttosto che primario.
3. **SE** avviene: un radicale Cl sottrae H da un alcano; un radicale I non lo fa perché si ricombina più velocemente con un altro radicale I.

SULLA COORDINATA DI REAZIONE LO STATO DI TRANSIZIONE VIENE RAGGIUNTO TANTO PIU' TARDI QUANTO PIU' ALTA È L' E[‡].



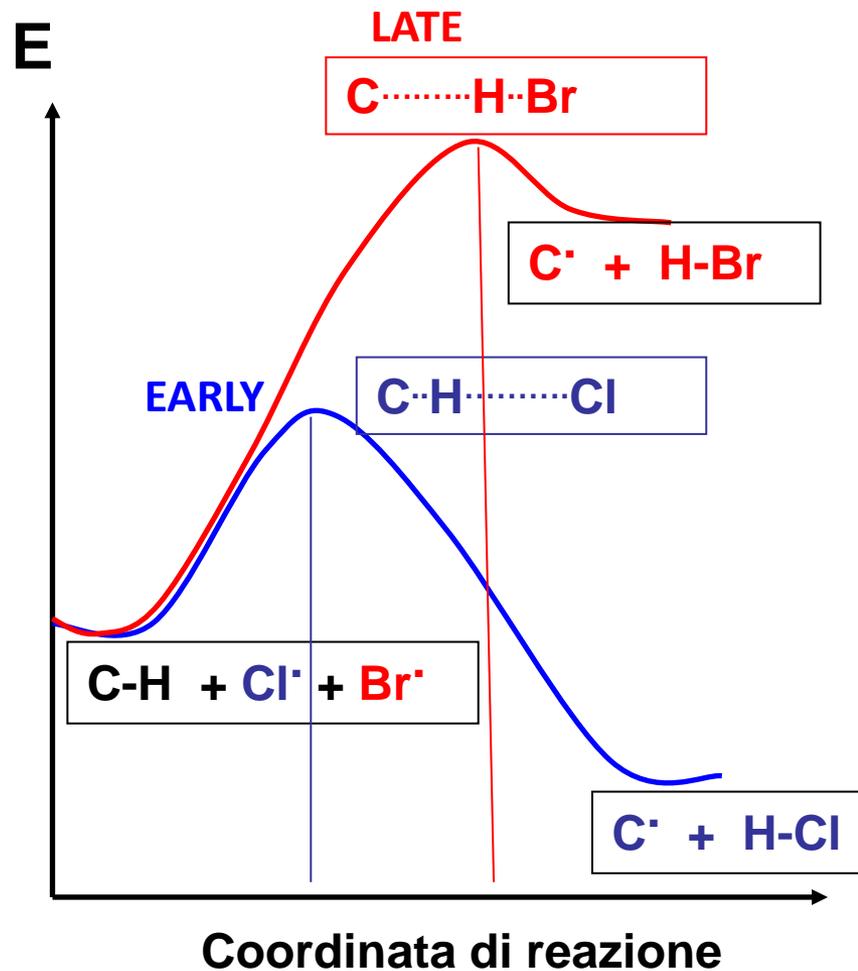
Dati sperimentali	3°	2°	1°
CORO	5	3.8	1
BROMO	1600	82	1

Nella **bromurazione** lo stato di transizione viene raggiunto tardi cioè quando il gruppo alchilico ha un forte carattere di radicale. La stabilità del radicale è determinante per la distribuzione dei prodotti.

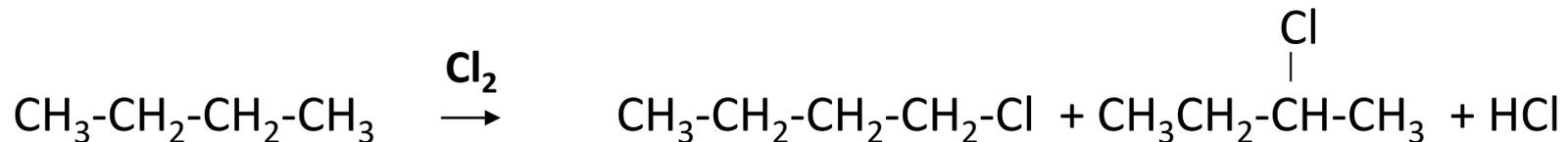
IL **CORO** E' PIU' REATTIVO DEL **BROMO**

Nella **clorurazione** lo stato di transizione viene raggiunto presto cioè quando il gruppo alchilico ha basso carattere di radicale. La stabilità del radicale è meno determinante per la distribuzione dei prodotti.

MAGGIORE REATTIVITA' = MINORE SELETTIVITA'



Esercizio: determinare la reattività relativa di H 1° e 2° nella clorurazione del n-butano



Dati sperimentali: 28% 72%

$$\frac{\text{1-Clorobutano}}{\text{2-Clorobutano}} = \frac{\text{n}^\circ\text{H prim.} \cdot \text{reattività H prim.}}{\text{n}^\circ\text{H sec.} \cdot \text{reattività H sec.}} = \frac{6}{4} \cdot \frac{1}{x} = \frac{28}{72}$$

$$6 \cdot 72 = 28 \cdot 4x$$

$$x = (6 \cdot 72)/(28 \cdot 4)$$

$$x = 3.8$$

gli H secondari sono 3.8 volte più reattivi dei primari