

Reazioni degli Alcani

Alogenazione: una reazione di sostituzione:
un atomo di H viene sostituito da un atomo di Cl



- **La reazione di alogenazione degli alcani è una reazione che porta alla sostituzione di un atomo di idrogeno dell'alcano con un atomo di alogeno.**
- **Essa avviene solo in condizioni abbastanza drastiche, in presenza di calore o di luce.**
- **Procede con un meccanismo radicalico in quanto il legame che si deve rompere (C-H) è poco polarizzato e quindi si rompe preferenzialmente in maniera omolitica.**

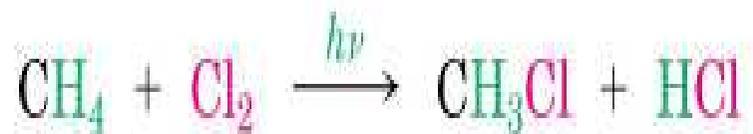
Alogenazione degli alcani

Sostituzione radicalica a catena
che avviene in tre stadi:

- • **Iniziazione**
- • **Propagazione**
- • **Terminazione**

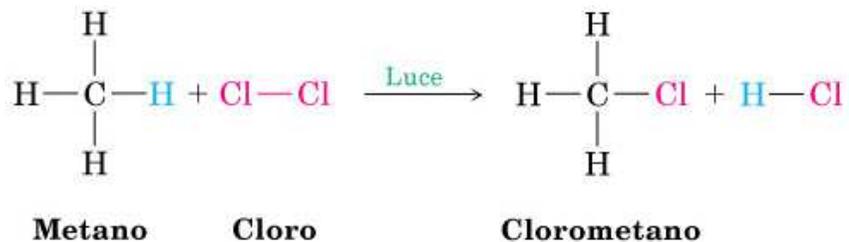


Reazioni di polialogenazione

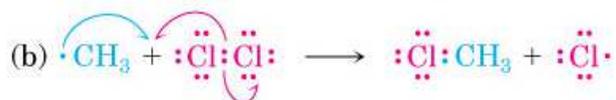
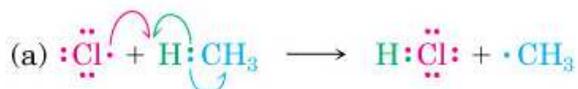


Dati sperimentali della reazione di alogenazione

- **Reazione che si verifica solo per riscaldamento o per irraggiamento con luce ultravioletta**
- **Reazione ad elevata resa quantica**



Stadio di inizio



(c) Ripetizione continua degli stadi (a) e (b).

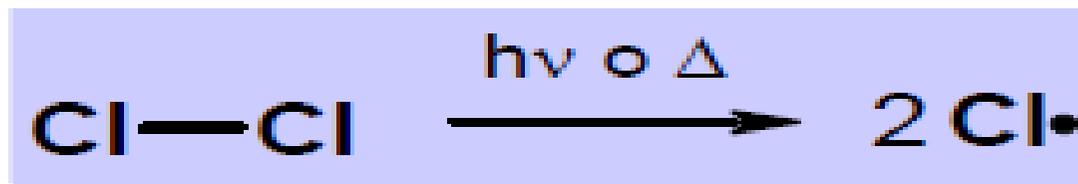
Stadi di propagazione



Possibili stadi di terminazione

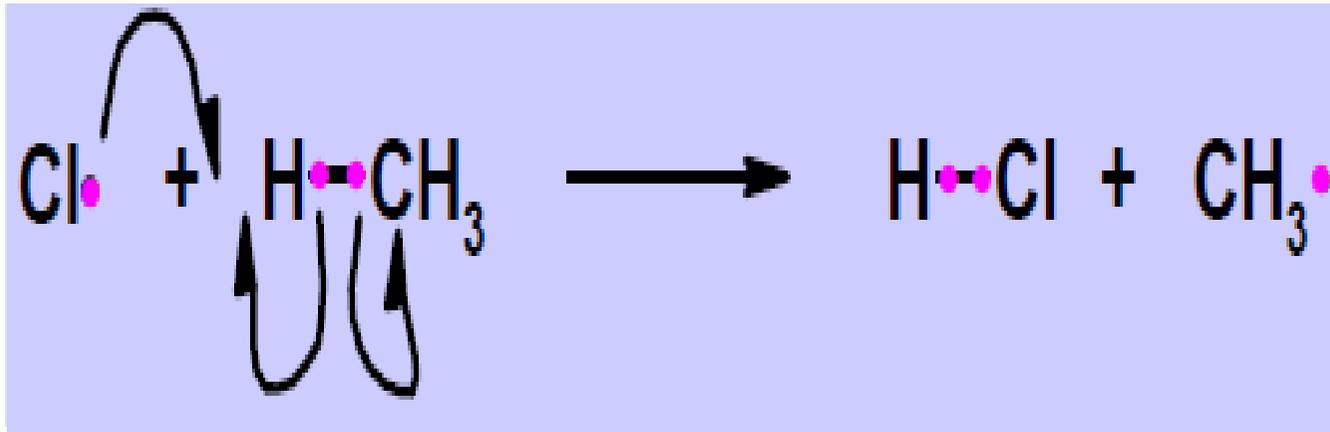
INIZIAZIONE

- Per azione della luce (fotolisi) o del calore (termolisi) si ha la rottura omolitica del legame contenuto nella molecola di cloro (o di bromo) per formare due atomi di cloro che sono due radicali.



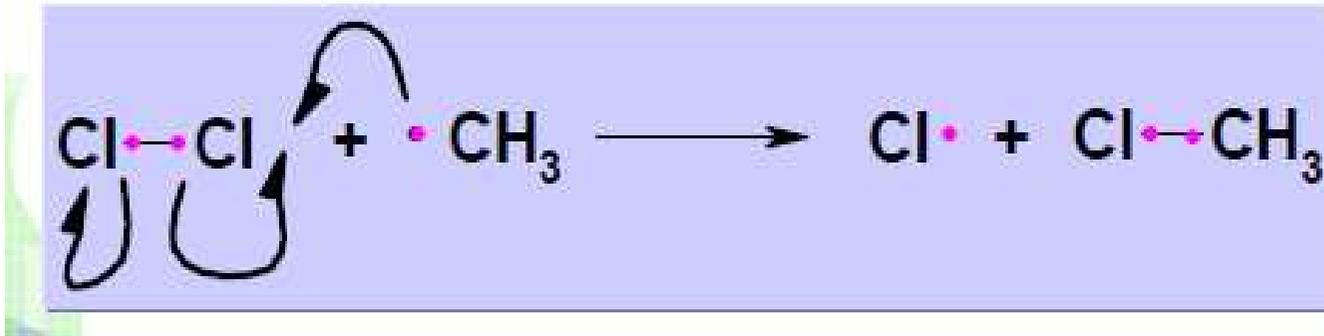
PROPAGAZIONE

- L'atomo di cloro così formato, tende a stabilizzarsi e strappa un atomo di idrogeno da una molecola di alcano.



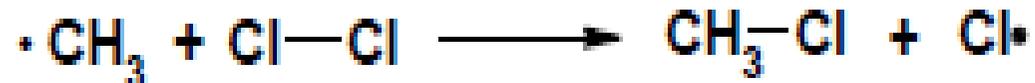
Si forma così un nuovo radicale (**metil radicale**) che può reagire nuovamente con una molecola non radicalica per formare un nuovo radicale.

Stadio di propagazione



Il metil radicale strappa un atomo di cloro da un'altra molecola di cloro, formando il prodotto di sostituzione (clorometano) e rigenerando un atomo di cloro, che può continuare la catena radicalica.

Propagazione



Lo stadio di propagazione consiste quindi in due successive reazioni di estrazione radicalica che propagano la catena.

Bastano poche reazioni di iniziazione per trasformare tutto il reagente in prodotto

Terminazione

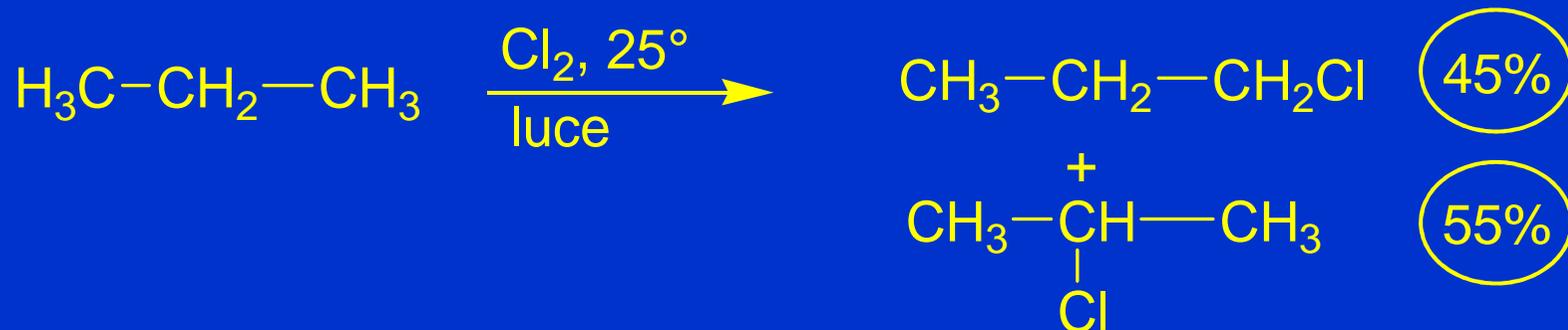
- La terminazione della reazione avviene quando diminuisce la concentrazione del substrato reattivo e aumenta la probabilità che due radicali si incontrino per formare un composto non radicalico.



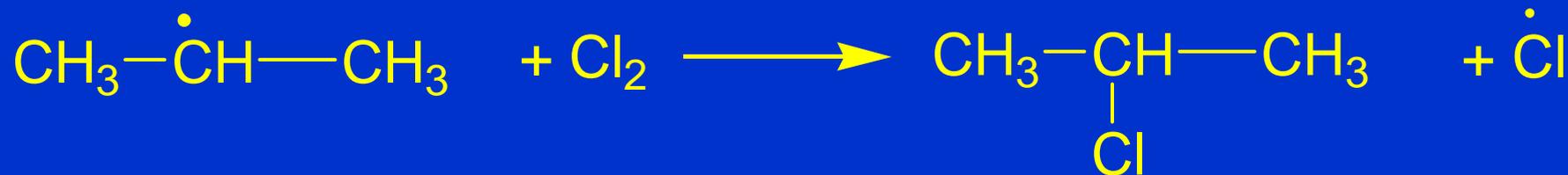
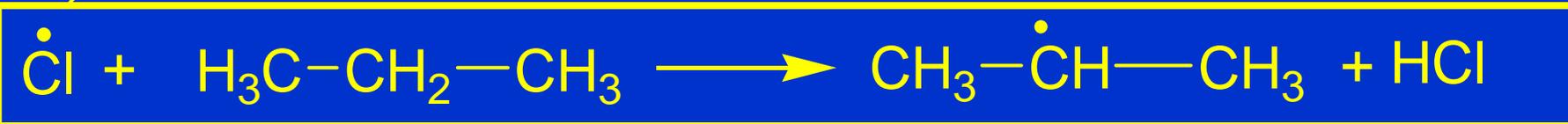
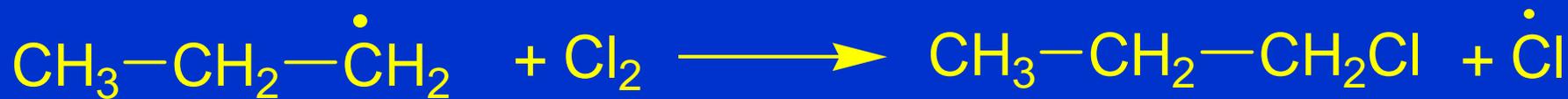
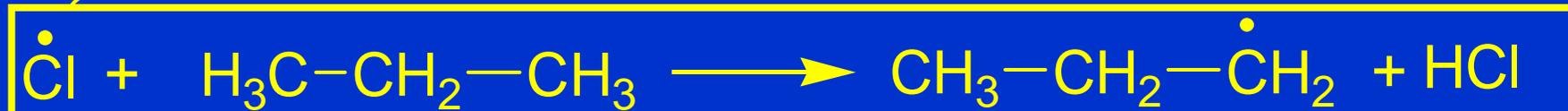
**Scala di reattività degli alogeni nella reazione
di alogenazione degli alcani**

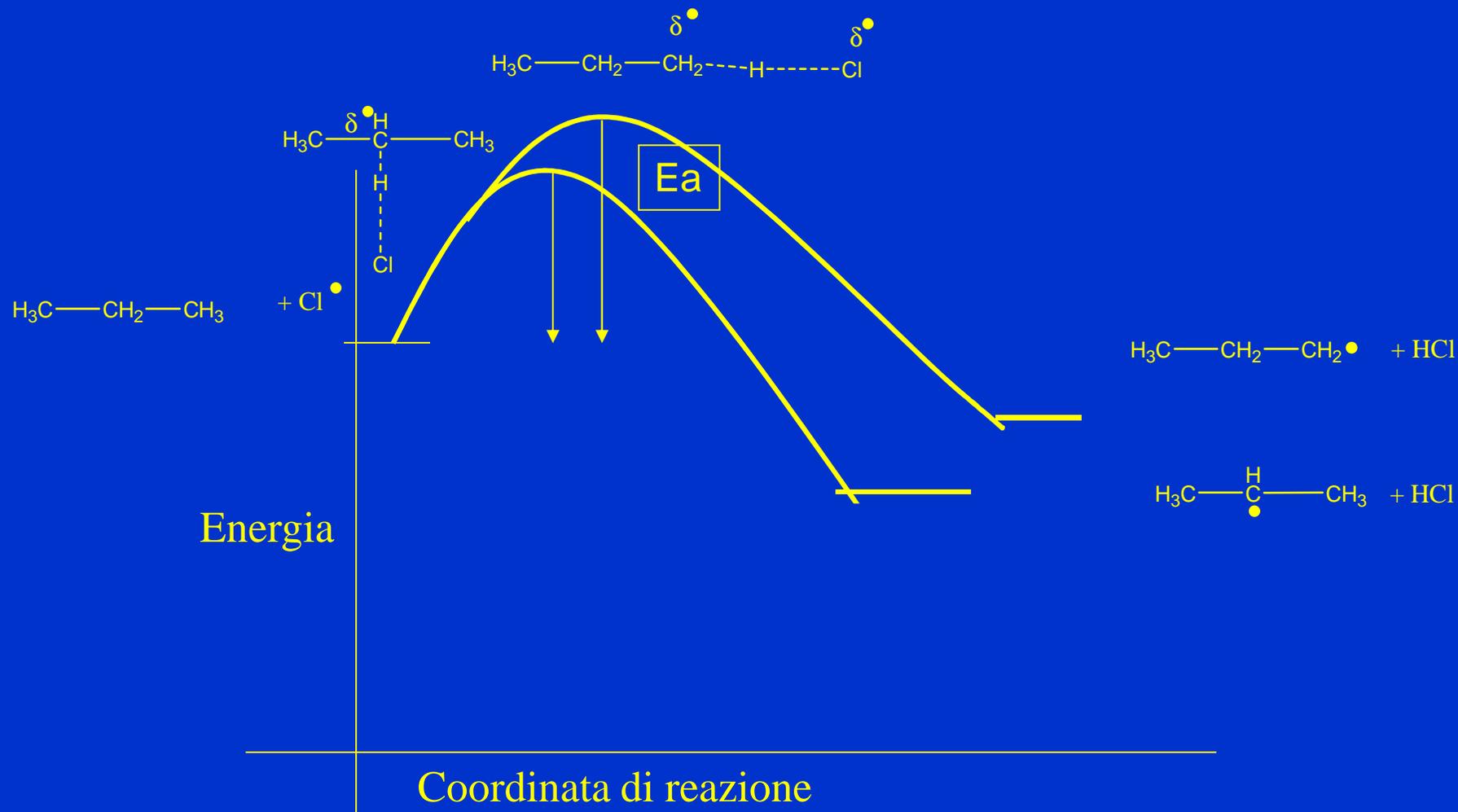


Alogenazione degli Alcani superiori. Con gli alcani superiori si ottiene una miscela di prodotti.

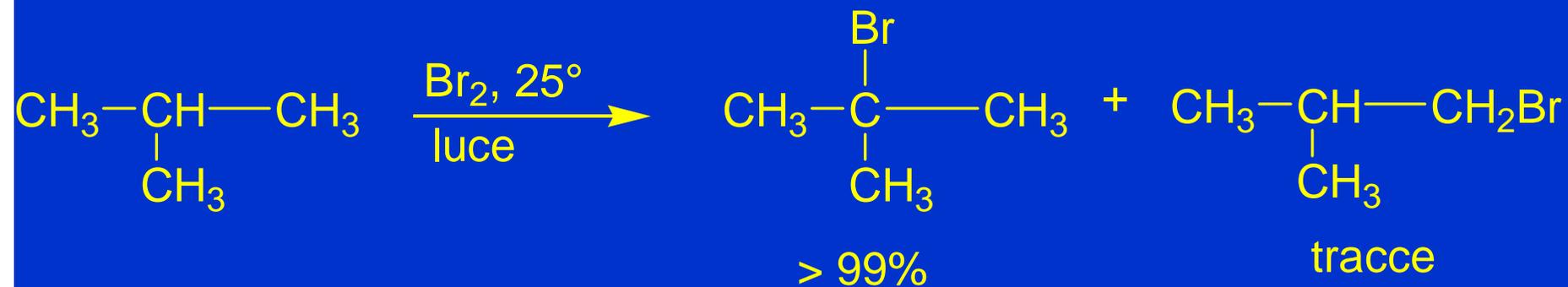


Ecc.





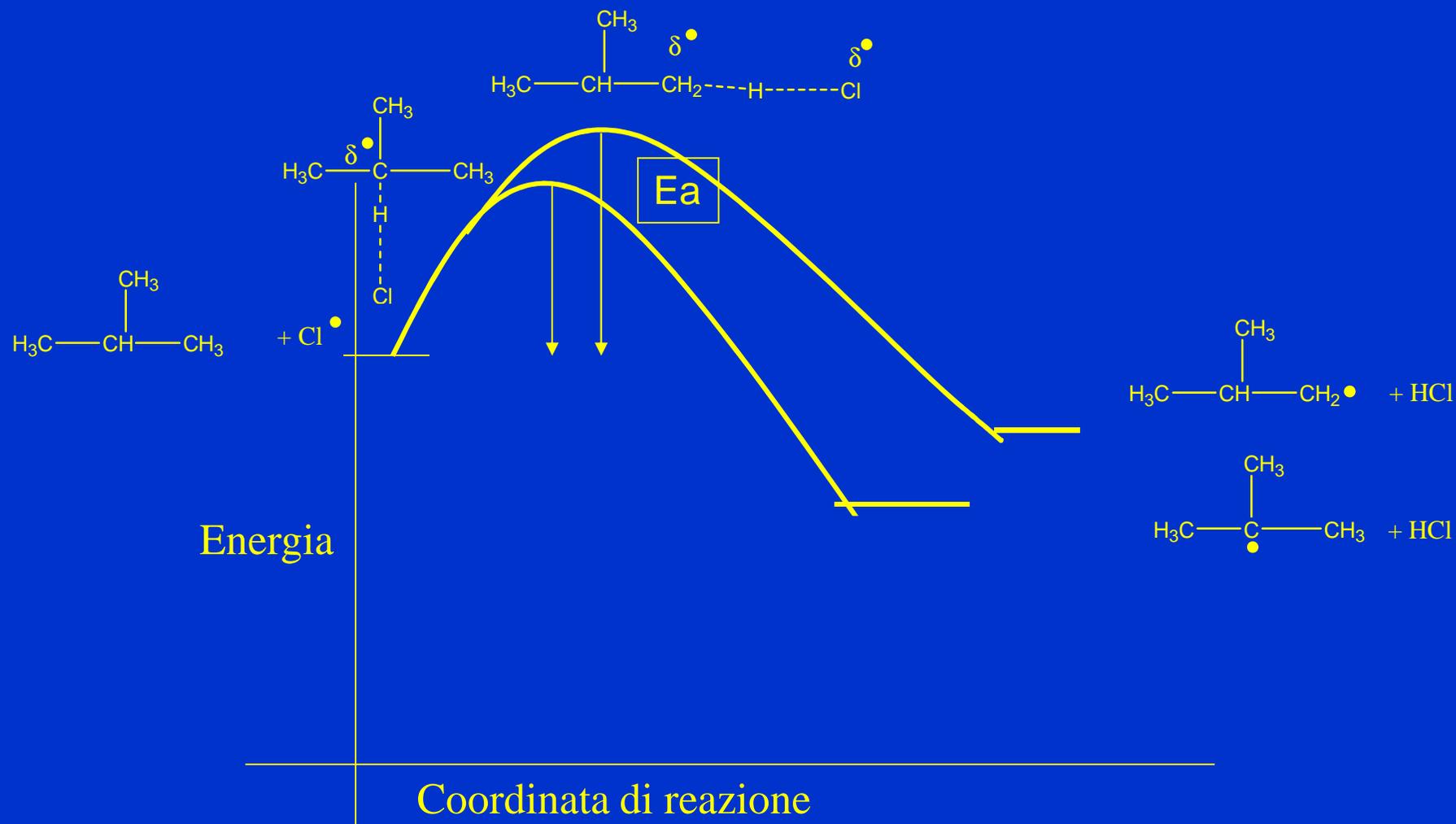
Reattività e Selettività



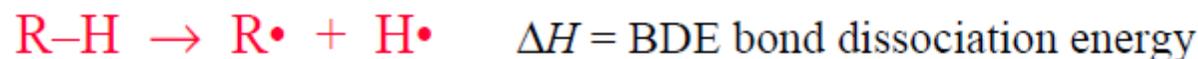
i radicali si comportano come i carbocationi. Però essendo molto reattivi a differenza di questi non danno trasposizione. Quindi un radicale terziario è più stabile di uno secondario e di uno primario. (effetto di iperconiugazione dovuto alla presenza di gruppi alchilici che esercitano un effetto induttivo).

Il cloro è poco selettivo, cioè è più reattivo rispetto al bromo e quindi risulta essere poco selettivo verso gli idrogeni. Questo è dovuto al fatto che la reazione col cloro è una reazione esotermica e quindi per il postulato di Hammond lo stato di transizione è più simile ai reagenti che ai prodotti.

La reazione del bromo invece è una reazione endotermica e quindi per il postulato di Hammond lo stato di transizione sarà più simile ai prodotti, cioè avrà un carattere radicalico. I radicali più sono sostituiti e più sono stabili, cioè a più bassa energia, un po' come i carbocationi. Questo è il motivo per cui il bromo riesce a essere più selettivo rispetto al cloro.

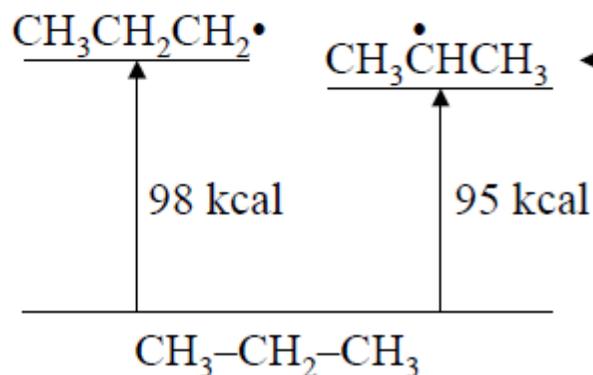


Stabilità dei radicali liberi



| | <u>BDE</u> | |
|--|------------|-----------|
| CH ₃ -H | 104 kcal | |
| CH ₃ CH ₂ -H | 98 kcal | |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H | 98 kcal | (ogni 1°) |
| (CH ₃) ₂ CH-H | 95 kcal | (ogni 2°) |
| (CH ₃) ₃ C-H | 91 kcal | (ogni 3°) |

legami più facili a rompersi
∴ radicali liberi più stabili

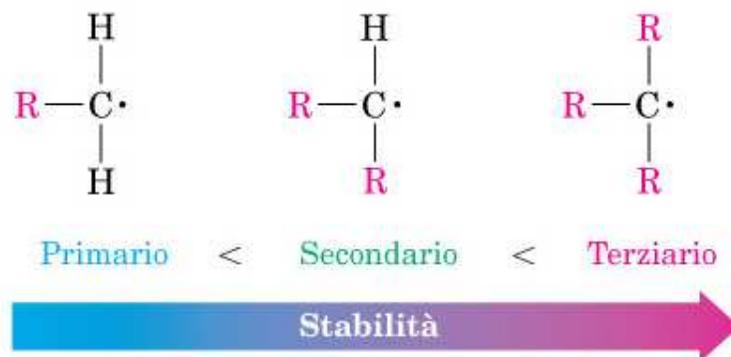
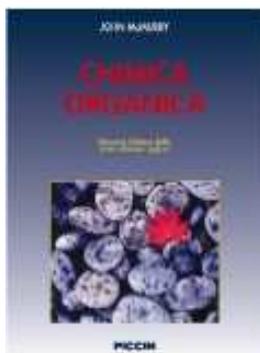


minor energia, maggior stabilità,
più facile a formarsi

∴ Reattività dei C-H:
3° > 2° > 1° > CH₃-H

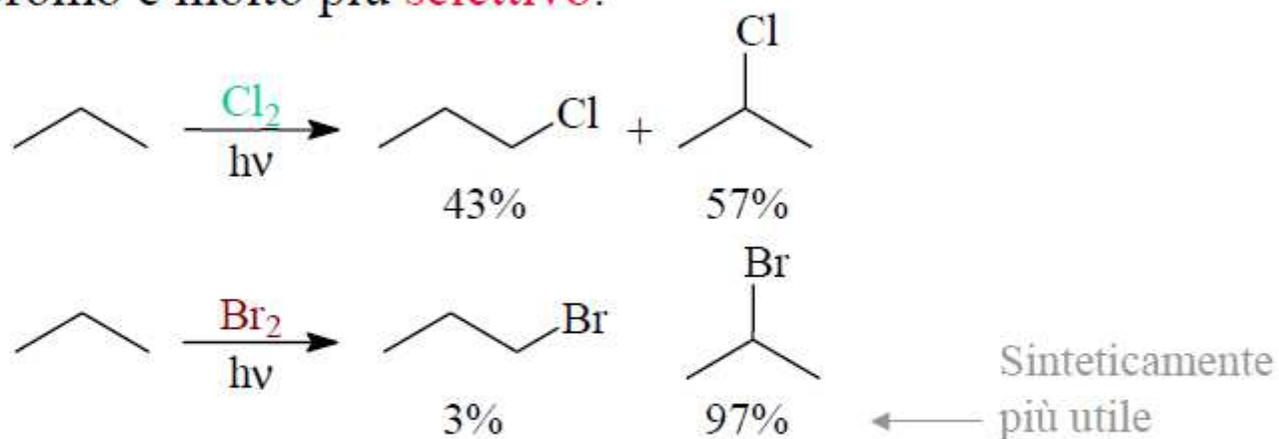
∴ Stabilità dei C radicali:
3° > 2° > 1° > CH₃-H

H₃C-



Regioselettività

Il bromo è molto più **selettivo**:



Relative reattività per il Br_2 : 3° 2° 1°
1640 82 1

