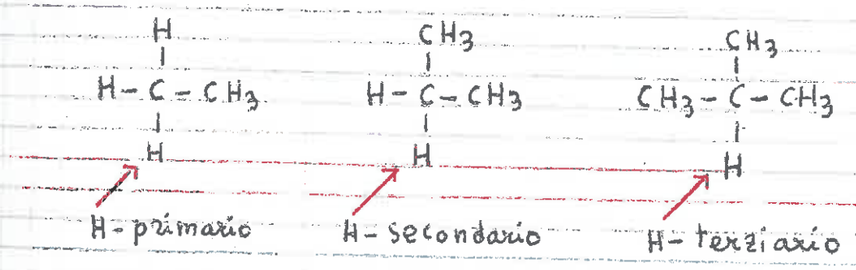
3 - ALCANI 2

3.1 Alogenazione degli alcani. Miscele di isomeri

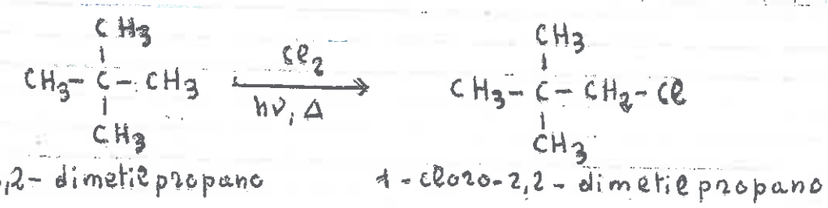
Il meccanismo dell'alogenazione del metano, che abbiamo visto nel capitolo precedente, procede sostanzialmente allo stesso modo anche per gli alcani superiori, ma in questo caso si ha, come complicazione, la formazione di miscele di isomeri.
Ad elevate temperature (250 - 400°C) o per azione di raggi U.V., il cloro trasforma gli alcani in cloruri alchilici e il bromo li trasforma in bromuri alchilici.
Come abbiamo visto per il metano, la fluorurazione è troppo violenta e non può essere facilmente controllata, di contro la iodurazione non avviene.
Con riferimento a quanto detto nel par. 2.2 a pag. 23, gli atomi di idrogeno di un alcano possono essere classificati in primari, secondari e terziari. Un atomo di idrogeno viene detto primario se è legato ad un carbonio primario, è detto secondario se è legato ad un carbonio secondario, e, infine, viene detto terziario se è legato ad un carbonio terziario:



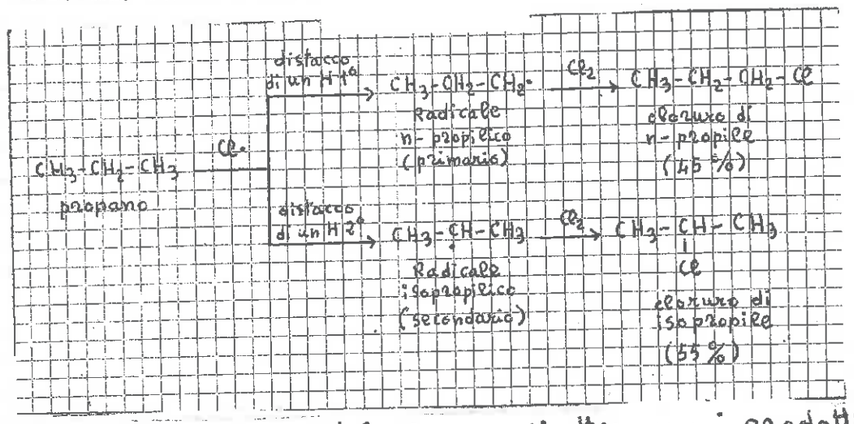
A seconda dell'atomo di idrogeno che viene sostituito, da un dato tipo di alcano reagente si possono formare diversi isomeri. Dall'etano si ottiene un solo prodotto di prima sostituzione:

$$\underset{\text{etano}}{CH_3-CH_3} \xrightarrow[h\nu,\ \Delta]{Cl_2} \underset{\substack{\text{p.e. } 13°C \\ \text{cloruro di etile}}}{CH_3-CH_2-Cl}$$

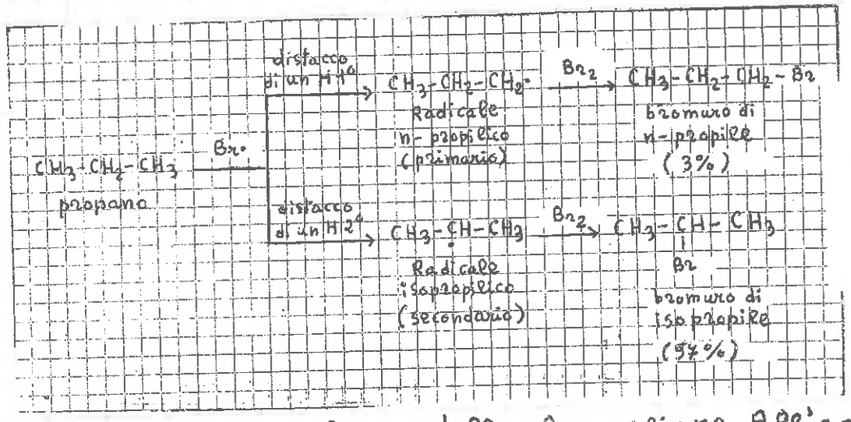
Da questa reazione si ottiene un unico prodotto perché l'etano può offrire solo idrogeni primari per la sostituzione. Anche il neopentano (2,2-dimetilpropano) fornisce, per lo stesso motivo, un unico prodotto di prima sostituzione:



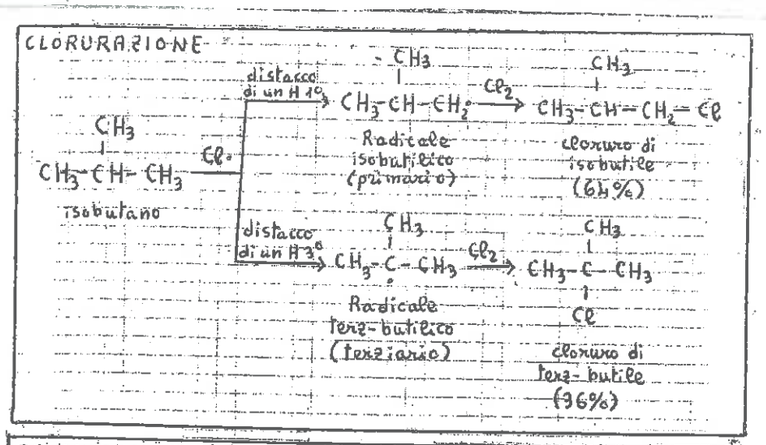
Il propano può dare due differenti isomeri come prodotti di clorurazione per i quali consideriamo anche i rispettivi radicali intermedi: reazioni di

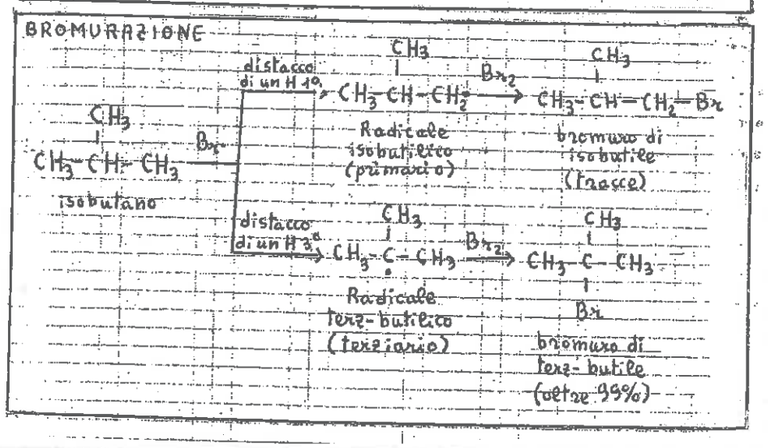


Dalla bromurazione del propano si ottengono i prodotti:



Esaminiamo prima il caso della clorurazione. All'equilibrio troviamo una maggiore concentrazione di cloruro di isopropile (in cui è stato sostituito un H secondario) rispetto a quella del cloruro di n-propile (in cui, invece, è stato sostituito un H primario). Le percentuali rispettive sono 55% contro 45%. Se le velocità di reazione relative ai due tipi di sostituzione fossero uguali, ci aspetteremmo di trovare circa il 33% di cloruro di isopropile e il 67% di cloruro di n-propile, poiché il rapporto numerico tra H primari e H secondari è 6/2 = 3/1. Sembra quindi che la velocità di sostituzione degli H secondari sia superiore a quella di sostituzione degli H primari. Nella bromurazione si verifica la stessa cosa, ma in questo caso le differenze sono decisamente più accentuate, infatti si ottiene il 97% di bromuro di isopropile e solo il 3% di bromuro di n-propile.
Consideriamo ora il caso dell'alogenazione dell'isobutano, da cui si ottengono, anche in questo caso, due prodotti isomeri di monoalogenazione. Nella pagina seguente sono riportate le reazioni di clorurazione e bromurazione dell'isobutano:



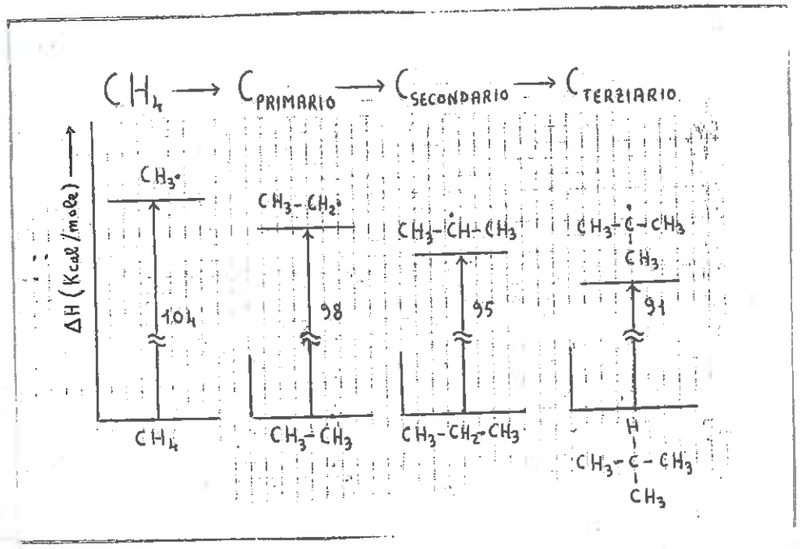


Come si vede, anche in questo caso, se le velocità di reazione relative ai due tipi di sostituzione (di H primari e terziari) fossero uguali, ci aspetteremmo all'equilibrio il 90% di cloruro (o bromuro) di isobutile e solo il 10% di cloruro (o bromuro) di terz-butile, poiché per l'isobutano il rapporto tra H primari e H terziari è di 9/1. Dalle percentuali sopriportate si evince, invece, che in tali reazioni la velocità di sostituzione degli H terziari è decisamente superiore a quella di sostituzione degli H primari; in modo particolare nella bromurazione.
Prima di approfondire tale argomento, viene proposta qui di seguito la TABELLA 3.1 relativa a varie energie di legame, e i cui dati si possono integrare con quelli della tabella 2.4 di pag. 42.

TABELLA 3.1 - Energie di legame (Kcal/mole)

ETANO CH_3-CH_2-H (H primario) 98	PROPANO $CH_3-CH_2-CH_2$ (H primario) H 98
PROPANO $CH_3-CH-CH_3$ (H secondario) H 95	ISOBUTANO $CH_3-C(CH_3)_2-H$ (H terziario) 91

Ricordando che l'energia di dissociazione del legame C–H nel metano è 104 Kcal/mole, dalla precedente tabella si vede che per gli alcani l'energia del legame C–H diminuisce nel senso:



Per capire il perché delle differenti velocità di sostituzione tra H primari, secondari e terziari, dobbiamo prendere in esame il secondo stadio di reazione, che, come sappiamo, è lo stadio più lento della catena, cioè quello con la maggiore energia di attivazione.
Cominciamo col calcolare i calori di reazione (ΔH) per le reazioni di clorurazione e di bromurazione riportate a pag. 54 e 55. Tali valori sono riportati in FIG. 3.1 (pag. 57). Come si vede, per le due clorurazioni il secondo stadio è esotermico, mentre per le due bromurazioni è endotermico. Prendendo in considerazione le reazioni in cui l'atomo di Cl strappa un H alla molecola di propano, per la prima reazione, in cui si rompe un legame C–H con C primario, e si forma il radicale n-propilico, risulta $\Delta H_1 = -5$ Kcal/mole. Per la seconda reazione, in cui si rompe, invece, un legame C–H con C secondario, e si forma il radicale isopropilico, risulta $\Delta H_2 = -8$ Kcal/mole. Se consideriamo, in valore assoluto, la differenza tra i ΔH relativi alle due reazioni, e indichiamo con Δ(ΔH) tale quantità, tale valore ci permette di valutare la differenza di stabilità tra i due tipi di radicali. Per la reazione esaminata risulta Δ(ΔH) = 3 Kcal/mole, quindi il radicale che si forma nella seconda reazione è più stabile di quello che si forma nella prima, di 3 Kcal/mole. Ovvero il radicale secondario è più stabile del radicale primario.
Nel caso della bromurazione del propano il secondo stadio è endotermico, con $\Delta H_1 = 10$ Kcal/mole e $\Delta H_2 = 7$ Kcal/mole, ma anche in questo caso, formandosi gli stessi radicali del caso della clorurazione del propano, risulta Δ(ΔH) = 3 Kcal/mole

PROPANO

Clorurazione

$CH_3-CH_2-CH_2-H + Cl\cdot \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2\cdot + HCl$
(98) (−103)
ΔH = −5 Kcal/mole

$CH_3-CH(H)-CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3-CH(\cdot)-CH_3 + HCl$
(95) (−103)
ΔH = −8 Kcal/mole

Bromurazione

$CH_3-CH_2-CH_2-H + Br_2\cdot \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2\cdot + HBr_2$
(98) (−88)
ΔH = 10 Kcal/mole

$CH_3-CH(H)-CH_3 + Br_2\cdot \longrightarrow CH_3-CH(\cdot)-CH_3 + HBr_2$
(95) (−88)
ΔH = 7 Kcal/mole

ISOBUTANO

Clorurazione

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-H + Cl\cdot \longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2\cdot + HCl$
(98) (−103)
ΔH = −5 Kcal/mole

$CH_3-C(H)(CH_3)-CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3-C(\cdot)(CH_3)-CH_3 + HCl$
(91) (−103)
ΔH = −12 Kcal/mole

Bromurazione

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-H + Br_2\cdot \longrightarrow CH_3-CH(CH_3)-CH_2\cdot + HBr_2$
(98) (−88)
ΔH = 10 Kcal/mole

$CH_3-C(H)(CH_3)-CH_3 + Br_2\cdot \longrightarrow CH_3-C(\cdot)(CH_3)-CH_3 + HBr_2$
(91) (−88)
ΔH = 3 Kcal/mole

FIG. 3.1 – Calori di reazione in varie alogenazioni di alcani

e ciò conferma la maggiore stabilità del radicale secondario rispetto al primario.
Facendo analoghi calcoli nel caso delle alogenazioni dell'isobutano, risulta, sia per la clorurazione che per la bromurazione, che per i rispettivi secondi stadi di reazione $\Delta(\Delta H) = 7$ Kcal/mole. In questo caso il radicale terziario risulta più stabile di quello primario di ben 7 Kcal/mole. Poiché la differenza di stabilità tra radicale terziario e radicale primario è maggiore di quella tra radicale secondario e radicale primario, è chiaro che il radicale terziario risulta più stabile del radicale secondario.
Possiamo quindi stabilire una scala di stabilità dei radicali alchilici:

RADICALE TERZIARIO > RADICALE SECONDARIO > RADICALE PRIMARIO > $H-\overset{H}{\overset{|}{C}}\cdot$ (METILE)

← stabilità

La stabilizzazione dei radicali, rispetto all'alcano di partenza, è senza dubbio un fattore importante che si deve prendere in considerazione. Ma se vogliamo considerare le differenti velocità con cui si formano i vari tipi di radicali, e giustificare così le diverse percentuali riportate a pag. 54 e 55, dobbiamo prendere in esame le diverse energie di attivazione relative al secondo stadio di reazione. Diciamo subito che quei fattori, che esamineremo tra breve, che stabilizzano i radicali, stabilizzano anche il complesso attivato (vedi pag. 46). In questo caso possiamo chiamare il complesso attivato, oltre che stato di transizione, anche radicale incipiente. Più stabile è il radicale che si forma, più stabile risulta, quindi, il radicale incipiente, pertanto minore sarà l'energia di attivazione della reazione, e quest'ultima risulterà più veloce. Ecco perché i radicali terziari sono quelli che si formano più velocemente e quelli primari si formano, invece, con la minore velocità. Nella FIG. 3.2 sono riportate le energie di attivazione per varie reazioni di formazione di radicali alchilici. Come si vede dai grafici, se da uno stesso alcano si possono formare diversi tipi di radicale che presentano differente stabilità, le rispettive reazioni presentano diversi valori di energia di attivazione. Più stabile è il radicale, minore sarà l'energia di attivazione della reazione che porta alla sua formazione. Di conseguenza tale radicale si formerà più velocemente. Una misura della diversa velocità di formazione di vari tipi di radicale, che si formano da uno stesso alcano, è offerta dalla differenza delle rispettive energie di attivazione (ΔE_A).

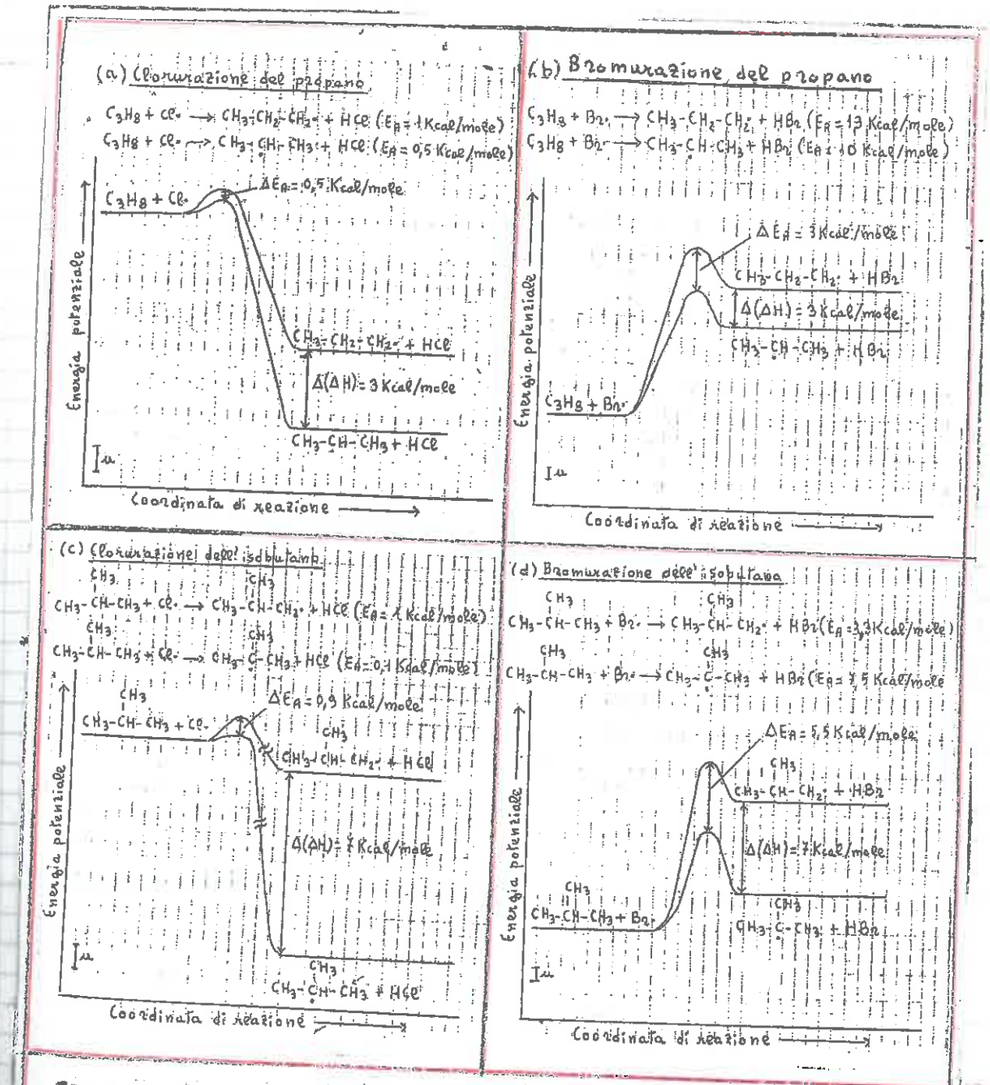


FIG. 3.2 - Energie di attivazione in varie alogenazioni di alcani.

Come si vede dai grafici di FIG. 3.2, nelle clorurazioni i valori di ΔE_A sono molto minori che nelle corrispondenti reazioni di bromurazione. In definitiva, nella bromurazione quei fattori che stabilizzano i radicali, stabilizzano anche i radicali incipienti molto di più che nella clorurazione.

3.2 Fattori di stabilizzazione dei radicali alchilici

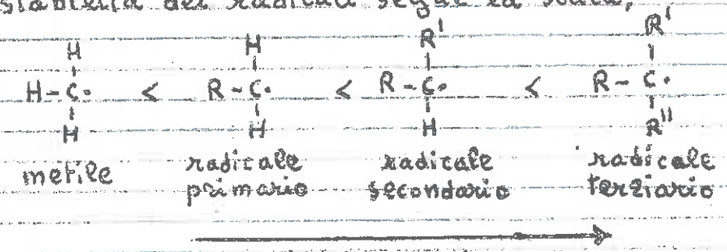
Per cominciare diciamo che le energie di dissociazione, per la rottura dei legami C-H, possono essere usate come una misura della stabilità dei radicali. Considerando i valori delle varie energie di legame riportati nelle tabelle 2.4 (pag. 42) e 3.1 (pag. 55), notiamo che è necessaria sempre meno energia per

rompere il legame C–H secondo l'ordine

LEGAME SEMPRE PIÙ DEBOLE

–C–H	metano	(104 Kcal/mole)
–C–H	primario	(98 Kcal/mole)
–C–H	secondario	(95 Kcal/mole)
–C–H	terziario	(91 Kcal/mole)

Un determinato radicale è tanto più stabile quanta minore è l'energia richiesta per la sua formazione. In definitiva la rottura del legame C–H più debole forma il radicale più stabile. Questa considerazione, prettamente di tipo termodinamico (e quindi dal punto di vista esclusivamente macroscopico), rende ragione del fatto che l'ordine di stabilità dei radicali segue la scala;



già esaminata a pag 56 e 58.
Quindi la stabilità di un radicale cresce all'aumentare del numero di gruppi alchilici legati al carbonio radicalico (cioè all'atomo di carbonio che possiede l'elettrone spaiato).
Per comprendere tali differenze di stabilità, dobbiamo prendere in considerazione due fattori essenziali: il primo è l'effetto induttivo e il secondo è un effetto di delocalizzazione elettronica noto come iperconiugazione. Prima di descrivere questi effetti, prendiamo in esame la struttura di un radicale alchilico; in FIG. 3.3 viene riportata quella del radicale metilico. In tale radicale l'atomo di carbonio presenta un'ibridazione sp^2, con i tre orbitali ibridi situati in un piano ad angoli di 120°. Ogni orbitale sp^2 condivide un doppietto di elettroni con un atomo di idrogeno mediante un legame σ, per un totale di sei elettroni condivisi. L'orbitale p, che non ha partecipato al processo di ibridazione, contiene l'elettrone spaiato del radicale e si estende, perpendicolarmente, al di sopra e al di sotto del piano formato dagli orbitali sp^2.
Il carbonio radicalico è quindi circondato nel livello di valenza complessivamente da sette elettroni e non raggiunge quindi l'ottetto (possiamo considerare, a tale proposito, il radicale metilico

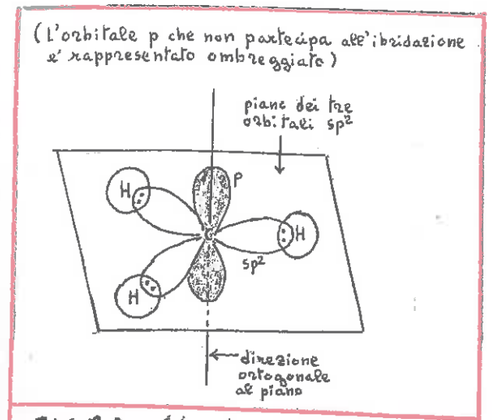


FIG. 3.3 - Struttura del radicale metilico

una specie chimica elettrondeficiente). Il radicale metilico ha quindi una grande tendenza ad assumere un elettrone per raggiungere la configurazione ottetziale, e proprio a ciò si deve la sua grande reattività.
Per quanto riguarda la struttura degli altri radicali alchilici, si possono fare le stesse considerazioni riguardanti il radicale metilico, dove, però, uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da altrettanti gruppi alchilici.
Consideriamo, quindi, le variazioni strutturali che subisce un atomo di carbonio che, nel corso di una reazione di alogenazione, determina la trasformazione di un alcano in alogenuro alchilico. Tale processo è schematizzato nella FIG. 3.4 qui di seguito.

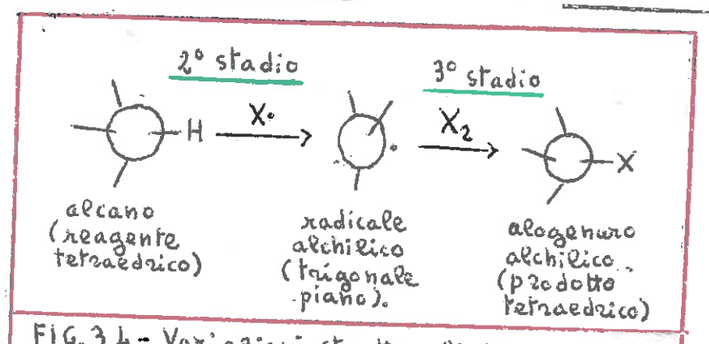


FIG. 3.4 - Variazioni strutturali del carbonio impegnato in una reazione di alogenazione di un alcano.

Come si vede, nell'alcano (reagente di partenza) l'atomo di carbonio che partecipa alla reazione forma quattro legami σ con geometria tetraedrica, poiché tale carbonio utilizza quattro orbitali sp^3.
Il radicale che si forma, come prodotto del secondo stadio, presenta, come si è visto, l'atomo di carbonio radicalico (che possiede, cioè, l'elettrone spaiato) impegnato in tre legami σ mediante orbitali sp^2, e quindi con geometria planare. Nell'alogenuro alchilico, che si ottiene come prodotto del terzo stadio, quando il radicale forma un legame σ con l'atomo di alogeno, il carbonio in questione utilizza nuovamente orbitali sp^3 e si ripristina la geometria tetraedrica.
Esaminiamo ora quei fattori che influenzano la stabilità dei radicali alchilici, e che spiegano le differenze di stabilità tra diversi tipi di radicali.
Effetto induttivo - Su questo argomento abbiamo fatto qualche

accenno nel paragrafo introduttivo 1.11 (pag. 8). E' bene adesso fare qualche ulteriore precisazione. Abbiamo detto che i gruppi alchilici vengono considerati, dal punto di vista dell'effetto induttivo, elettron-donatori (ovvero elettron-repulsori). Ciò è vero, come chiariremo tra breve, se sono legati ad atomi di carbonio sp^2 o sp (sistemi di elettroni π), ma sono debolmente elettron-attrattivi se legati ad un atomo di carbonio sp^3 (come negli idrocarburi saturi).

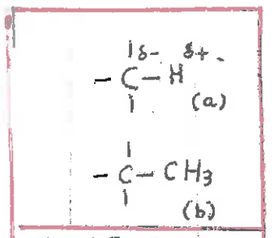
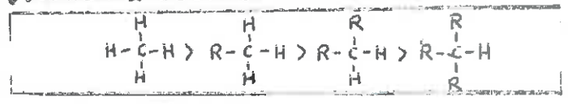


FIG. 3.5 - Effetto induttivo di un gruppo alchilico legato ad un atomo di carbonio sp^3

Infatti, in un alcano, essendo il carbonio sp^3 leggermente più elettronegativo dell'idrogeno, il legame semplice C-H risulta lievemente polarizzato, con una certa negativazione (δ^-) sull'atomo di carbonio e una positivazione (δ^+) su quello di idrogeno (FIG. 3.5a). Immaginiamo ora di sostituire all'atomo di idrogeno del legame un gruppo alchilico (per esempio un metile, come in FIG. 3.5b). I due atomi di carbonio direttamente legati presentano la stessa elettronegatività, per cui il nuovo legame è apolare. In definitiva possiamo considerare che, rispetto alla condizione iniziale del legame C-H, il gruppo alchilico abbia attratto a sé il doppietto di legame, pertanto si può considerare un gruppo elettron-attrattore. Il tipo di effetto induttivo descritto può spiegare le lievi differenze nelle energie di legame C-H in diversi alcani, riportate nelle TABELLE 2.4 (pag. 42) e 3.1 (pag. 55). Partendo, ad esempio, dal metano (CH_4), dobbiamo considerare che l'energia di ogni legame C-H è legata alla densità di carica elettronica del legame. Infatti, la zona di sovrapposizione dei due orbitali impegnati nel legame σ, che si trova lungo la congiungente i due nuclei, e in cui c'è la massima densità di carica elettronica, funge da "colla" che diminuisce la repulsione di tipo coulombiano tra i nuclei, e stabilizza il legame. Qualunque fattore che contribuisca a far diminuire la densità elettronica tra i due nuclei, destabilizza il legame, e, pertanto, diminuisce la sua energia. Se ora nella molecola di metano, sostituiamo ad un atomo di idrogeno un gruppo alchilico R, che abbiamo visto è elettron-attrattore, tale attrazione di carica negativa determina una diminuzione della densità elettronica di ciascuno dei tre legami C-H rimasti (rispetto alla condizione iniziale per CH_4), per cui tali legami risultano indeboliti. E' chiaro che più gruppi alchilici sono legati a un carbonio con una ibridazione sp^3, più diminuirà l'energia dei rimanenti legami C-H. Ciò spiega perché l'energia del legame C-H diminuisce secondo l'ordine:



Come abbiamo detto all'inizio del paragrafo, quanto minore risulta l'energia di un legame C-H in un dato alcano, tanto più stabile sarà il radicale alchilico che si forma dalla rottura di tale legame.
Dobbiamo ora considerare che i diversi tipi di ibridazione hanno influenza sull'elettronegatività del carbonio, e tale valore aumenta con l'aumentare della percentuale del carattere s degli orbitali ibridi. Per l'atomo di carbonio si ha quindi la seguente scala di elettronegatività:

$$sp^3 < sp^2 < sp$$

$$\xrightarrow{\text{elettronegatività}}$$

Consideriamo allora un gruppo alchilico, come, ad esempio un metile, legato ad un carbonio etilenico, come nel caso del propene (FIG. 3.6): poiché l'atomo di carbonio appartenente

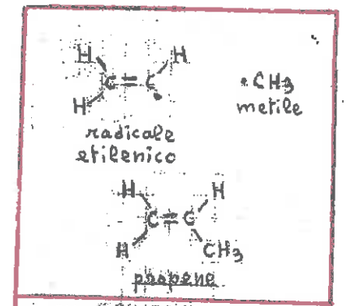


FIG. 3.6 - Molecola del propene

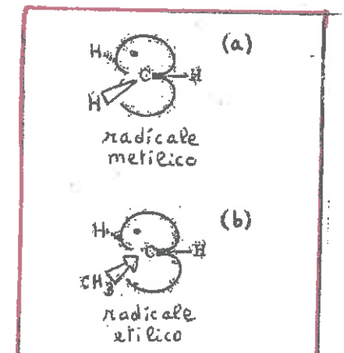


FIG. 3.7 - Effetto induttivo sui radicali alchilici.

al doppio legame è ibridato sp^2 è più elettronegativo di quello del carbonio metilico, che ha ibridazione sp^3, si verificherà uno spostamento degli elettroni del carbonio metilico verso il carbonio etilenico. In definitiva, i gruppi alchilici sono elettron-repulsivi (esercitano effetto induttivo +I) nei confronti di atomi di carbonio con ibridazione sp^2 o sp. Tale comportamento sarà preso in esame per un gran numero di reazioni assai diverse tra loro.
Abbiamo detto che un carbonio radicalico presenta una ibridazione di tipo sp^2, in cui l'orbitale p non ibridato contiene un elettrone spaiato. Il radicale, quindi, per raggiungere l'ottetto nello strato di valenza, tenderà ad acquistare un elettrone. In FIG. 3.7a è rappresentato il radicale metilico. Se a tale radicale sostituiamo ad un idrogeno un gruppo metilico, ottenendo il radicale etilico (FIG. 3.7b), tale gruppo alchilico elettron-repulsore, spingendo gli

elettroni di legame verso il carbonio radicalico, determinando un aumento della densità di carica negativa di quest'ultimo, che si avvicina quindi alla condizione ottetziale. Quindi il radicale etilico, in cui il carbonio radicalico è primario, ed è quindi un radicale primario, risulta più stabile del radicale metilico. È chiaro che più radicali alchilici sono legati ad un carbonio radicalico, maggiore sarà l'azione stabilizzante, per effetto induttivo, sul radicale stesso. Questo è uno dei motivi che possono spiegare la scala di stabilità dei radicali alchilici riportata a pag. 58.

L'effetto induttivo come fattore di stabilizzazione dei radicali è di efficacia piuttosto blanda, e fornisce risultati più significativi per altri intermedi di reazione, che sono di natura ionica, come i carbocationi e i carbanioni, di cui parleremo in seguito. Più rilevante, a tale proposito, è un effetto di delocalizzazione elettronica, che verrà affrontato qui di seguito.

Effetto di delocalizzazione elettronica (iperconiugazione) = Dal paragrafo 1.5 (pag 4) sappiamo che quando si trovano affiancati parallelamente due orbitali p semiriempiti, appartenenti a due atomi già impegnati in un legame σ, può avvenire una sovrapposizione laterale, con formazione di un legame π. Inoltre, come sappiamo dal paragrafo 1.11 (pag 9-11), si può avere una delocalizzazione elettronica in un sistema π che si estende su più di due atomi adiacenti. Abbiamo anche detto che la delocalizzazione elettronica stabilizza la specie chimica interessata. È bene ribadire che, quanto maggiore è il numero di formule di risonanza che si possono ottenere da tale delocalizzazione, tanto maggiore sarà l'effetto di stabilizzazione risultante. Abbiamo anche visto che la delocalizzazione elettronica si può avere quando coppie di elettroni π, di legami multipli, sono alternati a legami singoli; in questi casi si parla di un sistema coniugato. La ridistribuzione della densità elettronica connessa alla delocalizzazione in un sistema coniugato, tramite i legami π, prende il nome di coniugazione. Oltre ai sistemi coniugati in senso stretto, vi sono sistemi nei quali è presente una forma particolare di coniugazione, detta iperconiugazione. Tale condizione (di stabilizzazione) deriva da un'interazione degli elettroni di un legame σ (per esempio C-H) con un orbitale non-legante, per esempio di tipo p, adiacente, vuoto o parzialmente riempito (come nel caso di un radicale alchilico).

Consideriamo il caso del radicale etilico (FIG. 3.8), nella FIG (a) sono rappresentati separati tra loro il sistema di orbitali sp^3 e s, del legame C-H, e l'orbitale p semiriempito. Nella FIG (b) è rappresentata la sovrapposizione risultante, che dà luogo alla delocalizzazione. Bisogna però considerare che la delocalizzazione per iperconiugazione contribuisce molto meno nella stabilizzazione di una data specie chimica se paragonata a quella di un ordinario sistema coniugato. Poiché nel radicale etilico è possibile la rotazione attorno al legame semplice C-C, tutti e tre i legami C-H possono

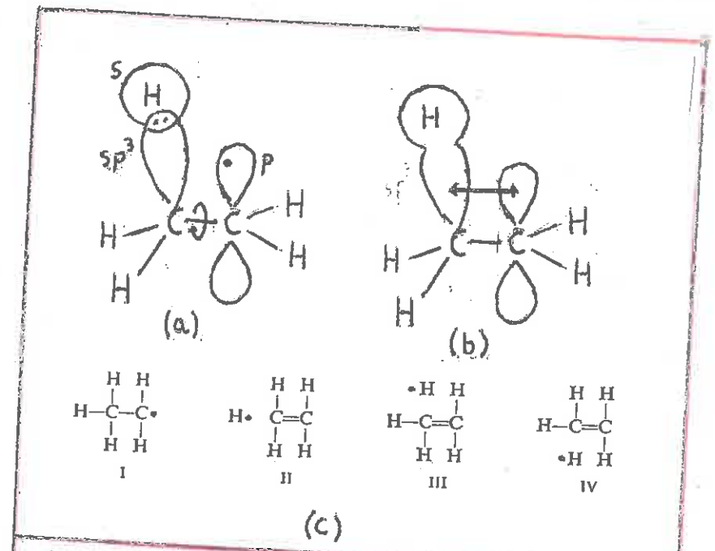
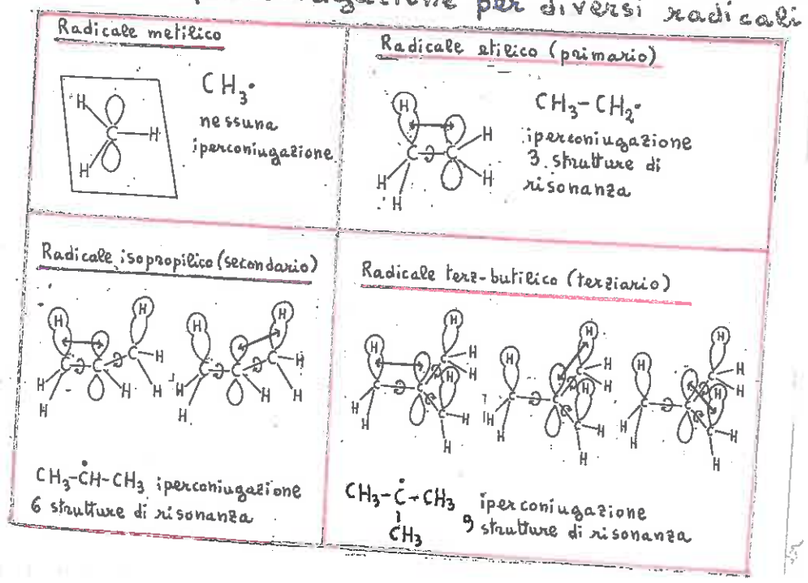


FIG. 3.8 - Iperconiugazione nel radicale etilico

partecipare all'iperconiugazione; pertanto si avranno, relativamente all'iperconiugazione, tre strutture di risonanza, come viene indicato nella FIG (c). Il radicale etilico è quindi un ibrido non solo della solita struttura I, ma anche di altre tre strutture II, III e IV in cui i due atomi di carbonio sono uniti da un doppio legame e l'elettrone spaiato è su un atomo di idrogeno. Nelle ultime tre formule può sembrare strana la condizione di non legame dell'atomo di idrogeno; ciò deriva, come già detto, dalla inequatezza delle formule di Lewis nel rappresentare i fenomeni di delocalizzazione elettronica. Le precedenti formule stanno a significare che il legame C-H è qualcosa di meno di un legame semplice, come, d'altro canto, nel legame doppio tra atomi di carbonio c'è qualcosa di meno di un doppietto π.

Esaminiamo adesso l'iperconiugazione per diversi radicali alchilici.



elettroni di legame verso il carbonio radicalico, determinando un aumento della densità di carica negativa di quest'ultimo, che si avvicina quindi alla condizione ottetziale. Quindi il radicale etilico, in cui il carbonio radicalico è primario, ed è quindi un radicale primario, risulta più stabile del radicale metilico. È chiaro che più radicali alchilici sono legati ad un carbonio radicalico, maggiore sarà l'azione stabilizzante, per effetto induttivo, sul radicale stesso. Questo è uno dei motivi che possono spiegare la scala di stabilità dei radicali alchilici riportata a pag. 58.

L'effetto induttivo come fattore di stabilizzazione dei radicali è di efficacia piuttosto blanda, e fornisce risultati più significativi per altri intermedi di reazione, che sono di natura ionica, come i carbocationi e i carbanioni, di cui parleremo in seguito. Più rilevante, a tale proposito, è un effetto di delocalizzazione elettronica, che verrà affrontato qui di seguito.

Effetto di delocalizzazione elettronica (iperconiugazione) - Dal paragrafo 1.5 (pag 4) sappiamo che quando si trovano affiancati parallelamente due orbitali p semiriempiti, appartenenti a due atomi già impegnati in un legame σ, può avvenire una sovrapposizione laterale, con formazione di un legame π. Inoltre, come sappiamo dal paragrafo 1.11 (pag 9-11), si può avere una delocalizzazione elettronica in un sistema π che si estende su più di due atomi adiacenti. Abbiamo anche detto che la delocalizzazione elettronica stabilizza la specie chimica interessata. È bene ribadire che, quanto maggiore è il numero di formule di risonanza che si possono ottenere da tale delocalizzazione, tanto maggiore sarà l'effetto di stabilizzazione risultante. Abbiamo anche visto che la delocalizzazione elettronica si può avere quando coppie di elettroni π, di legami multipli, sono alternati a legami singoli; in questi casi si parla di un sistema coniugato. La ridistribuzione della densità elettronica connessa alla delocalizzazione in un sistema coniugato, tramite i legami π, prende il nome di coniugazione. Oltre ai sistemi coniugati in senso stretto, vi sono sistemi nei quali è presente una forma particolare di coniugazione, detta iperconiugazione. Tale condizione (di stabilizzazione) deriva da un'interazione degli elettroni di un legame σ (per esempio C-H) con un orbitale non-legante, per esempio di tipo p, adiacente, vuoto o parzialmente riempito (come nel caso di un radicale alchilico).

Consideriamo il caso del radicale etilico (FIG. 3.8), nella FIG (a) sono rappresentati separati tra loro il sistema di orbitali sp^3 e s, del legame C-H, e l'orbitale p semiriempito. Nella FIG (b) è rappresentata la sovrapposizione risultante, che dà luogo alla delocalizzazione. Bisogna però considerare che la delocalizzazione per iperconiugazione contribuisce molto meno nella stabilizzazione di una data specie chimica se paragonata a quella di un ordinario sistema coniugato. Poiché nel radicale etilico è possibile la rotazione attorno al legame semplice C-C, tutti e tre i legami C-H possono

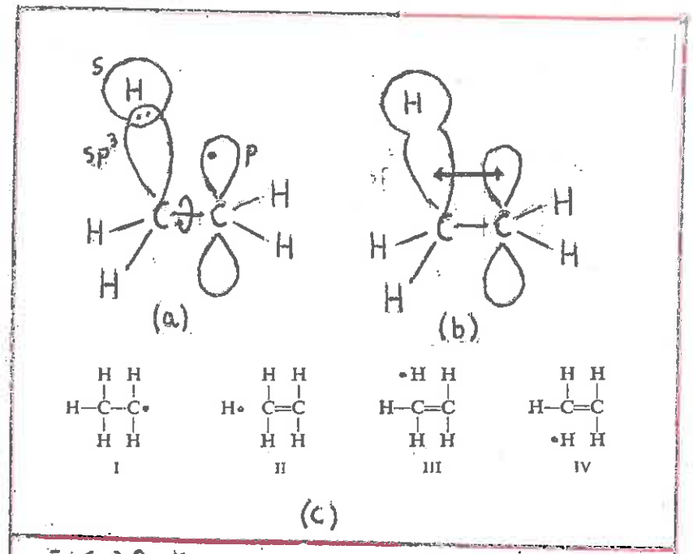
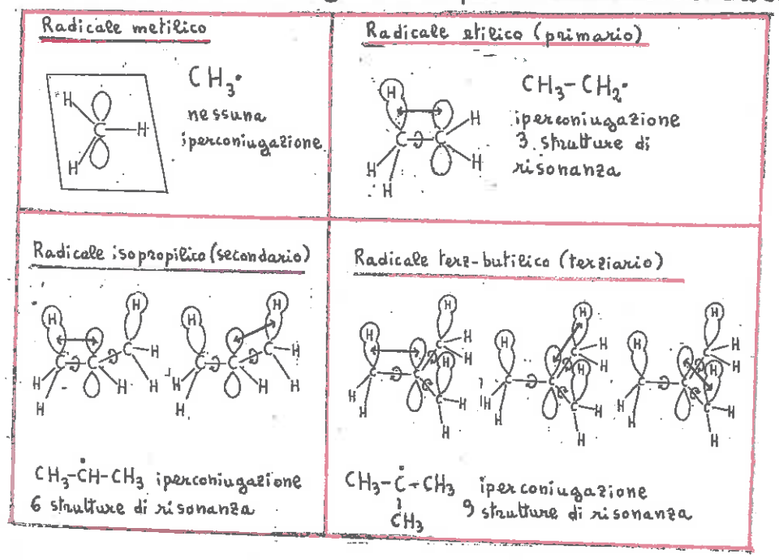


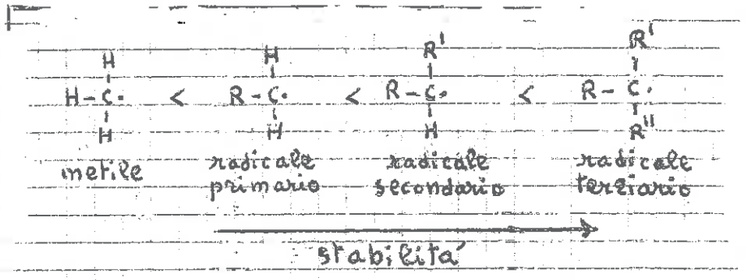
FIG. 3.8 - Iperconiugazione nel radicale etilico

partecipare all'iperconiugazione; pertanto si avranno, relativamente all'iperconiugazione, tre strutture di risonanza, come viene indicato nella FIG (c). Il radicale etilico è quindi un ibrido non solo della solita struttura I, ma anche di altre tre strutture II, III e IV in cui i due atomi di carbonio sono uniti da un doppio legame e l'elettrone spaiato è su un atomo di idrogeno. Nelle ultime tre formule può sembrare strana la condizione di non legame dell'atomo di idrogeno; ciò deriva, come già detto, dalla inequatezza delle formule di Lewis nel rappresentare i fenomeni di delocalizzazione elettronica. Le precedenti formule stanno a significare che il legame C-H è qualcosa di meno di un legame semplice, come, d'altro canto, nel legame doppio tra atomi di carbonio c'è qualcosa di meno di un doppietto π.

Esaminiamo adesso l'iperconiugazione per diversi radicali alchilici.



Poiché maggiore è il numero delle strutture di risonanza per iperconiugazione che contribuiscono all'ibrido, maggiore sarà la stabilità del radicale, ciò spiega la ormai nota scala di stabilità dei radicali alchilici:



Bisogna ribadire che l'iperconiugazione è un fattore di stabilizzazione dei radicali alchilici molto più efficace dell'effetto induttivo.

3.3 Combustione

La combustione è una reazione di una sostanza con elevata energia chimica (combustibile) ad opera di un comburente (in genere ossigeno, per esempio atmosferico), che avviene con forte sviluppo di calore e spesso di luce. Fisicamente la luce emessa (fiamma) è dovuta alle molecole gassose che partecipano alla reazione che, venendo eccitate, emettono l'energia in eccesso sotto forma di fotoni nello spettro del visibile e dell'infrarosso.
Un combustibile molto semplice è l'idrogeno, che si combina con l'ossigeno per formare acqua (liquida o vaporizzata) con conseguente sviluppo di calore, secondo la reazione:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Il carbonio elementare è coinvolto, invece, nella reazione pure esotermica:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Moltissimi composti organici, tra cui molto usati sono gli idrocarburi, vengono usati come combustibili. Tali composti contengono sia idrogeno che carbonio, e a seguito di questa reazione si formano come prodotti anidride carbonica e acqua. Ad esempio, consideriamo le reazioni di combustione di alcuni alcani:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Per gli alcani, che hanno formula generale C_nH_{2n+2}, possiamo individuare l'equazione generale di combustione:

$$C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

che ha solo un valore schematico più che un interesse pratico. In effetti, la combustione è una reazione che esula da una trattazione di chimica organica, poiché, anche se può partire da reagenti organici, non porta alla formazione di prodotti organici. Tuttavia, poiché è una reazione che ha da sempre svolto un ruolo molto importante per l'uomo, diamo di essa alcune informazioni essenziali. In un capitolo successivo faremo una breve trattazione sui combustibili fossili.
Le reazioni di combustione sono spontanee ed esotermiche, ma a temperatura ambiente avvengono con velocità trascurabile. Questa è la ragione per cui, in un'atmosfera ricca di ossigeno, i combustibili che possono essere presenti (gas metano, carta, inclusi noi stessi) non prendono fuoco. Ciò è dovuto al fatto che la combustione richiede una elevata energia di attivazione, e solo a elevate temperature tra le molecole dei reagenti si verificano un gran numero di collisioni efficaci nell'unità di tempo, e la combustione si verifica con velocità apprezzabile. Una data reazione di combustione diventa rapida ed evidente quando si raggiunge o si supera una certa temperatura, detta temperatura di accensione o temperatura di ignizione. Sotto questa temperatura la combustione avviene in forma lenta o latente. Ad esempio, perché si possa avviare la combustione di una miscela di metano e ossigeno, bisogna raggiungere la temperatura di 650°C.
Per accelerare una combustione si può anche usare un opportuno catalizzatore, come ad esempio platino spugnoso.
La temperatura di autoaccensione è la temperatura più bassa alla quale si deve portare una miscela combustibile-comburente perché questa si accenda spontaneamente. Al di sotto di questa temperatura, per provocare l'accensione della miscela, si deve usare una fonte di energia, detta innesco (una fiamma, una scintilla, un filamento caldo, ecc.), che determini il riscaldamento di una zona limitata della miscela. Una volta che la reazione è iniziata in quel punto della massa del combustibile, il calore sviluppato localmente dalla reazione fortemente esotermica riscalda le zone adiacenti, per cui un numero sempre maggiore di molecole diventano in grado di dare urti efficaci, e così rapidamente la combustione interessa tutta la massa.
Il meccanismo delle reazioni di combustione è molto complesso e non ancora completamente chiarito. Si tratta di una reazione a catena di tipo radicalico. Tra gli stadi vengono distinti quelli di:
- Inizio: costituiti da reazioni fortemente endotermiche, nelle

quali si formano radicali (specie attive) da molecole neutre. Poiché senza queste reazioni il processo non si può avviare, diventa chiara la necessità di un'energia di innesco.

- Propagazione: in tali reazioni dei radicali reagiscono con molecole neutre formando un egual numero di nuovi radicali.
- Ramificazione: sono quelle reazioni di propagazione in cui si formano come prodotti più radicali di quelli che vengono consumati.
- Terminazione: sono quegli stadi che comportano consumo di radicali con formazione di specie stabili. In tali reazioni non si formano quindi nuovi radicali attivi.

Se il numero di radicali che si vanno formando negli stadi di propagazione è adeguatamente controbilanciato da quello dei radicali che vengono disattivati nelle fasi di terminazione, la combustione sarà lenta e controllata. Se invece hanno notevole prevalenza le reazioni di propagazione, e quindi si formano radicali con velocità superiore a quella con cui vengono consumati, la reazione sarà incontrollata ed esplosiva. Dopo un certo tempo dall'inizio della reazione, per il progressivo esaurimento del combustibile, la combustione diventa sempre più lenta e il calore prodotto diventa inferiore a quello che il sistema riesce a smaltire nell'ambiente, si entra così nella fase di estinzione della combustione, in cui il processo arriverà alla conclusione.

BIBLIOGRAFIA

R.T. Morrison - R.N. Boyd
CHIMICA ORGANICA
Casa editrice ambrosiana.

R.C. Whitfield
IL MECCANISMO DELLE REAZIONI ORGANICHE FONDAMENTALI
Casa editrice martello.

G. D'Arrigo
ELEMENTI DI CHIMICA ORGANICA
Casa editrice Zanichelli

P. De Maria
PERCORSI DI CHIMICA ORGANICA
Casa editrice Zanichelli.

M.J. Sienko - R.A. Plane
CHIMICA PRINCIPI E PROPRIETÀ
Casa editrice piccin.

J.L. Kice - E.N. Marvell
PRINCIPI DI CHIMICA ORGANICA
Casa editrice piccin