



Reattività degli alcani

- I legami presenti negli alcani sono semplici, covalenti, non polari quindi questi composti sono relativamente inerti (paraffine = poco affini).
- Gli alcani non reagiscono con gli acidi, le basi o gli agenti ossidanti più comuni e proprio per la loro inerzia possono essere usati come solventi per estrazioni.
- Le loro reazioni tipiche sono di ossidazione e di alogenazione.

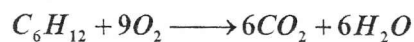
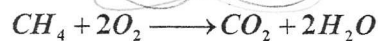
Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi

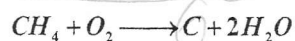


Reazioni di ossidazione

- I prodotti di combustione completa sono sempre CO₂ e H₂O



Se l'ossigeno è limitante, l'ossidazione dell'alcano è parziale con formazione di CO o addirittura carbonio elementare secondo le seguenti reazioni:



e non CO₂

+ calore

Quando l'ossigeno è limitante

Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Prof. M. De Rosa



Reazioni di alogenazione



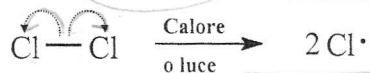
Le reazioni di alogenazione degli alcani, da cui si originano gli alogenuri alchilici, procedono con un meccanismo radicalico con sostituzione di un atomo di H.

Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

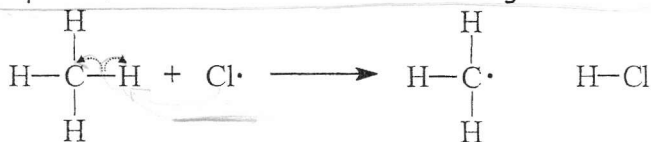
Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi



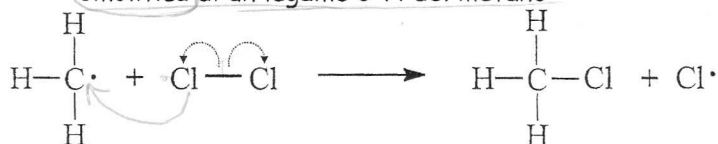
Sostituzione radicalica: meccanismo di reazione



Nella prima fase della reazione si scinde il legame Cl-Cl



Nella seconda fase un atomo (radicale) di cloro induce la scissione omolitica di un legame C-H del metano



Nella terza fase il radicale metile induce la scissione omolitica di una seconda molecola di cloro.

Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi



Quando termina una reazione a catena?

Una reazione a catena termina quando si verificano reazioni di combinazione tra i radicali intermedi che in questo modo si neutralizzano a vicenda.

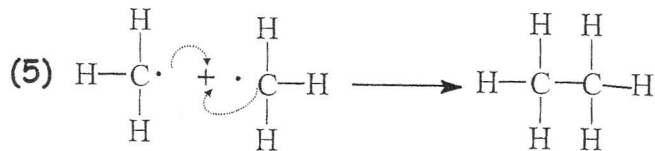
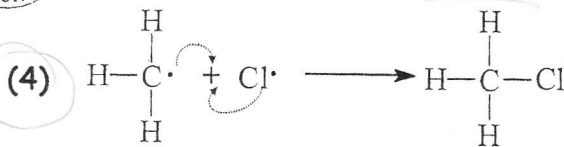
Queste reazioni sono dette stadi di terminazione della catena

Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi

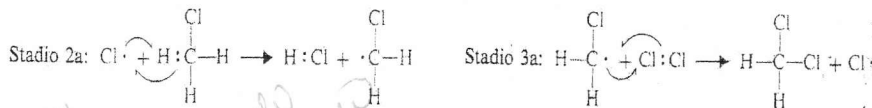


Alcuni stadi di terminazione della catena potrebbero essere i seguenti:



Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi

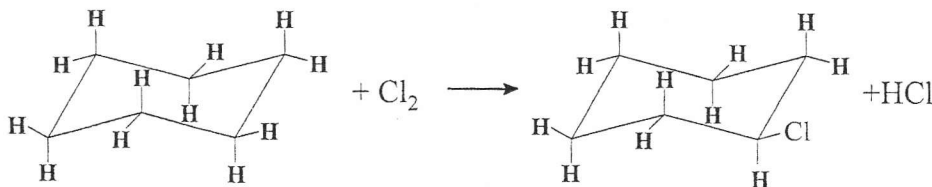


*la cui
autocatalisi è
il vero motivo
dell'accelerazione*

Man mano che il clorometano si accumula nella miscela di reazione esso comincia a competere con il metano nella reazione con i radicali cloro per formare diclorometano, e così via fino al tetracloruro di carbonio.



La reazione di sintesi del clorocicloesano da cicloesano e cloro ...

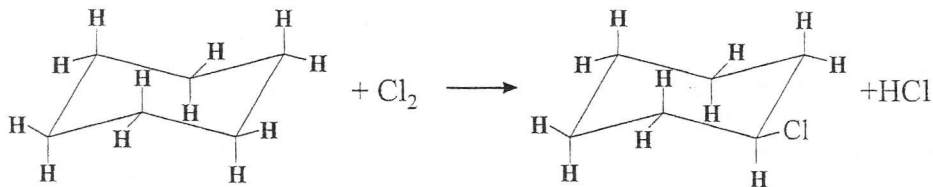


segue un meccanismo di sostituzione ...

radicalica



Sostituzione radicalica



Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi



Reazioni radicaliche

La formazione del radicale cloro è essenziale per la scissione omolitica del legame C-H della prima molecola di metano. Il radicale metile così ottenuto induce la rottura omolitica del legame Cl-Cl di una seconda molecola di cloro ottenendo un secondo radicale. Questo radicale attacca una seconda molecola di metano e ripete così la seconda fase della reazione. A questa segue poi la terza fase e così via.

Ogni ripetizione del processo produce una molecola di clorometano.

Queste reazioni a stadi in cui uno stadio genera la specie reattiva determinante per lo stadio successivo sono dette

reazioni a catena.

Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

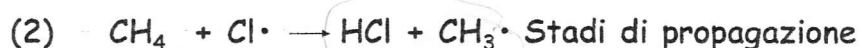
Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi



Reazioni radicaliche

Il primo stadio della reazione si chiama *stadio di inizio della catena* ed implica la formazione di radicali.

Gli stadi 2 e 3 sono gli stadi di propagazione della catena, in quanto promuovono la conversione di un radicale in un altro.



Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Prof. M. De Rosa



Come possiamo spiegare la formazione di prodotti di policlorurazione come il diclorometano, il triclorometano ed il tetraclorometano?

Man mano che la reazione di clorurazione del metano procede, la concentrazione del clorometano nella miscela di reazione *aumenta*, per cui ad un certo punto il cloro comincia a reagire anche con il clorometano, per dare il diclorometano, con una reazione a catena (2a, 3a) del tutto simile a quella già vista per il metano:

Corso di Chimica e Propedeutica Biochimica

Proff. M. De Rosa / C. Schiraldi