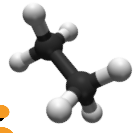
introducció a la

REACTIVITAT DELS ALQUENS



capítol 4

Un alquè és un hidrocarbur que conté un doble enllaç carboni-carboni. Són compostos de fórmula molecular C_nH_{2n} si són acíclics (a diferència dels alcans, C_nH_{2n+2}) i C_nH_{2n-2} si són cíclics (a diferència dels alcans C_nH_{2n}). També reben el nom d'olefines.

El grau d'insaturació (m) d'un compost és la suma dels seus enllaços π i anells. Dos compostos amb el mateix valor de m i igual nombre de carbonis tenen la mateixa fórmula molecular.

- Un hidrocarbur saturat és un compost amb la quantitat màxima d'enllaços C-H, saturat amb H. No té enllaços π.
- Un hidrocarbur insaturat és que té enllaços π i, per tant, no està saturat amb H.

molècula orgànica = esquelet de carbonis + grup funcional → centre de reactivitat de la molècula → determina quina reacció tindrà lloc.

Alquens = Doble enllaç C=C

La força impulsora de les reaccions orgàniques és la transferència d'electrons entre una espècie rica en e^- i una pobra. Aquesta interacció provoca el trencament d'enllaços i la formació de nous.

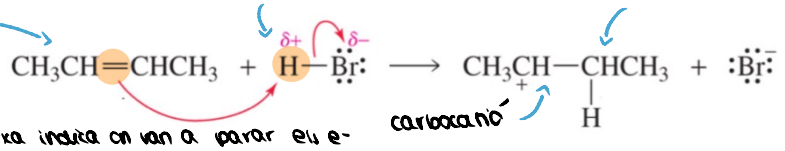
- Un electròfil és un àtom o molècula pobre en electrons (poden acceptar un parell d'e^-)
- Un nucleòfil és un àtom o molècula rica en electrons (tenen un parell d'e^- per compartir)

↳ un nucleòfil reacciona amb un electròfil: $E^+ + :Nu^- \longrightarrow E-Nu$

Addició electrofílica d'alquens

es una reacció en què un compost perd un enllaç π i en forma 2 σ.

nucleòfil pel doble enllaç — electròfil (H^+) — Trencament d'un enllaç π → Formació d'un enllaç σ.



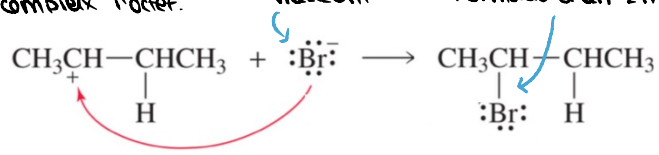
La fletxa indica on van a parar els e^-

carbocatió

En una primera etapa l'alquè, el nucleòfil, reacciona amb el protó del bromur d'hidrogen, l'electròfil. Com que un enllaç π és més dèbil que un enllaç σ es trencarà amb més facilitat quan l'alquè reaccioni. Els dos electrons de l'enllaç π són atrets per l'hidrogen amb δ+ i a mesura que aquests s'apropen es va trencant l'enllaç H-Br i es forma un carbocatió.

electròfil: té càrrega positiva i un C que no completa l'octet.

nucleòfil — Formació d'un 2n enllaç σ.

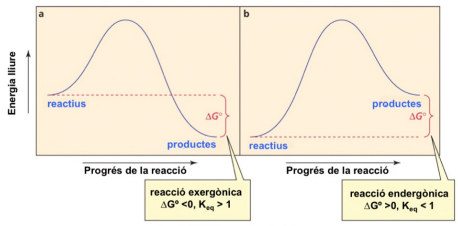


En una segona etapa el carbocatió reacciona amb l'ió bromur per formar un bromur d'alquil. Com que el primer pas de la reacció ha estat l'addició d'un electròfil a l'alquè, aquesta reacció rep el nom de reacció d'addició electrofílica.

Termodinàmica i cinètica de les reaccions

La termodinàmica descriu les propietats d'un sistema en equilibri. Ens indica si una reacció es energèticament favorable.

→ concepte clau: cau + estable és un compost major serà la seva concentració a l'equilibri. Estabilitat (P) > (R) ⇒ K > 1



$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$

- $\Delta G^\circ < 0 \rightarrow K_{eq} > 1$ productes + estables
- $\Delta G^\circ > 0 \rightarrow K_{eq} < 1$ reactius + estables

Una reacció exergònica és aquella en què es desprèn més energia de la que es consumeix, és a dir, els productes tenen menys energia que els reactius → $\Delta G < 0$.

Una reacció endergònica és aquella en què es consumeix més energia de la que es desprèn, els reactius són menys energètics que els productes → $\Delta G > 0$.

Entalpia = calor que es desprèn o consumeix. Mesura dels processos de trencament i formació d'enllaços.

Entropia = mesura de la llibertat de moviment del sistema.

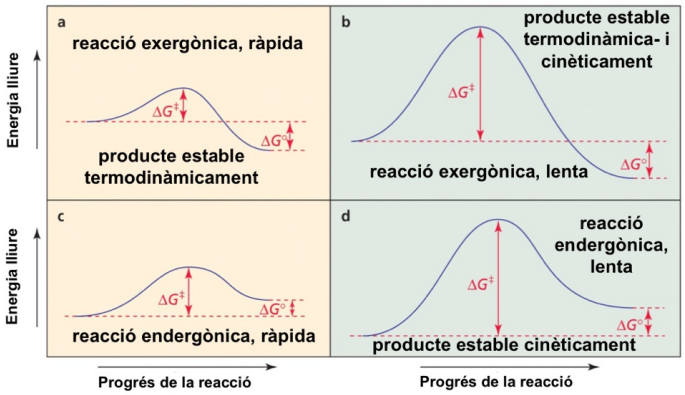
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Una reacció exotèrmica és aquella en què es desprèn més energia en la formació d'enllaços de la que es consumeix trencant-ne → $\Delta H < 0$.

Una reacció endotèrmica és aquella en què es consumeix més energia per trencar enllaços que la que es desprèn formant-ne de nous. Els enllaços que es formen són més estàbils que els que es trenquen → $\Delta H > 0$.

En una reacció amb $\Delta S > 0$ els productes tenen més llibertat de moviment, més desordre, que els reactius. Quan $\Delta S < 0$ són els reactius els que tenen major llibertat de moviment.

* La solvatació pot afectar als valors d'ΔH (es requereix més energia per trencar les interaccions amb el dute) i ΔS (la llibertat de moviment està més restringida)



La cinètica determina la velocitat a la que té lloc una reacció.

L'energia lliure d'activació, $\Delta G^{\ddagger}$ és la diferència entre l'energia de l'estat de transició i la dels reactius. Com més petita sigui, més ràpida serà la reacció.

- $\Delta G^{\ddagger}$ → estabilitat cinètica (↑)
- ΔG^0 → estabilitat termodinàmica (< 0)

La ràpidesa d'una reacció depèn de 3 factors.

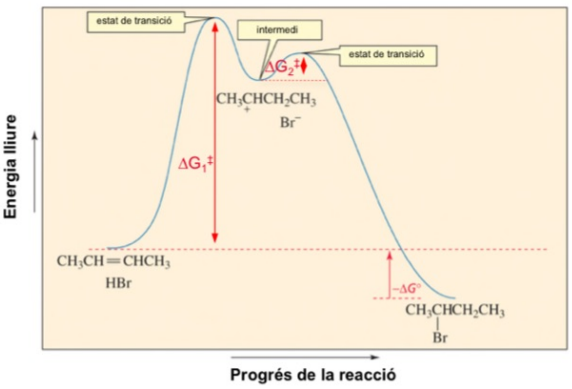
1. La quantitat de col·lisions entre molècules de reactiu per unitat de temps: + xocs = + v
2. La fracció de xocs amb energia suficient perquè les molècules reaccionin saltin la barrera energètica. $\Delta G^{\ddagger}$ ↓ més col·lisions provocaran la reacció A → B que n'és gran.
3. La fracció de xocs que tenen lloc en l'orientació correcta.

$$\text{rapidez de una reacción} = \left(\text{cantidad de choques por unidad de tiempo}\right) \times \left(\text{fracción con la energía suficiente}\right) \times \left(\text{fracción con la orientación correcta}\right)$$

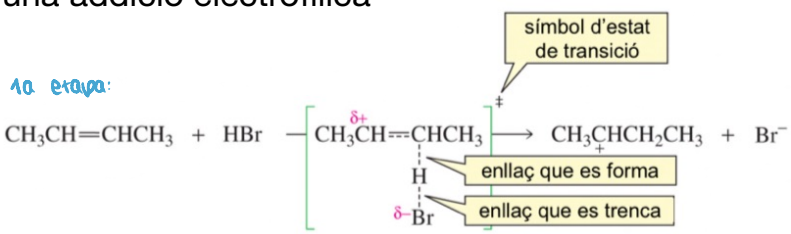
La constant de velocitat (k) estableix com de fàcil és saltar la barrera energètica (k↑ barrera ↓) però no és una mesura de la velocitat de reacció perquè aquesta depèn de la concentració inicial de reactius.

$$K = A \cdot \exp(-E_a / R \cdot T) \qquad A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad K_{eq} = k_1 / k_{-1} = [A]/[B] \qquad k_1 \cdot [A] = k_{-1} \cdot [B]$$

Diagrama de coordenada de reacció d'una addició electrofílica

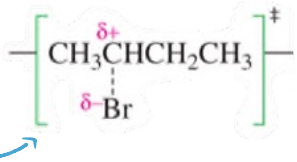


1a etapa:



2a etapa:

1a etapa: l'alquè es converteix en un carbocatió menys estable que el reactiu, la reacció és, per tant, endergònica. L'energia lliure d'activació total és més gran perquè els xocs entre molècules dels reactius han de ser suficientment energètics com perquè es puguin trencar enllaços.

2a etapa: el carbocatió reacciona amb un nucleòfil per donar un producte més estable. La reacció és exergònica. L'energia d'activació és més petita perquè no s'han de trencar enllaços.

INTERMEDI	ESTAT DE TRANSICIÓ
✓ Es pot aillar i és estable i $\Delta G^{\ddagger}$ per passar al producte final és elevada. • Té enllaços formats. • Espècie química que és producte d'un pas de reacció i reactiu del seg.	✗ No es pot aillar, només existeix en de forma fugaç • Té enllaços formats parcialment • Representen els estats de màxima energia