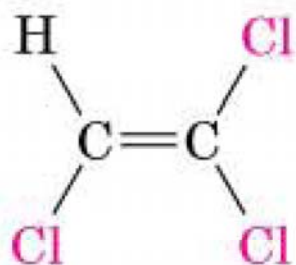


Chimica Organica

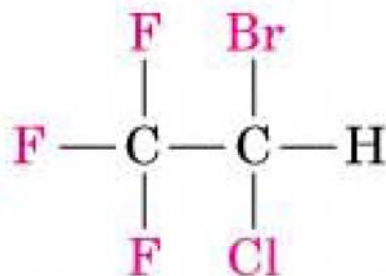
Alogenuri Alchilici
(sostituzioni nucleofile ed
eliminazioni)

aloalcani = alogenuri **alchilici**

Composti organici che contengono un alogeno (F, Cl, Br, I)

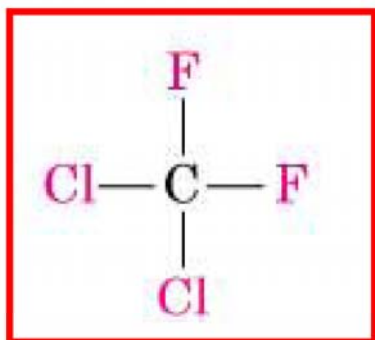


Tricloroetilene
(solvente)



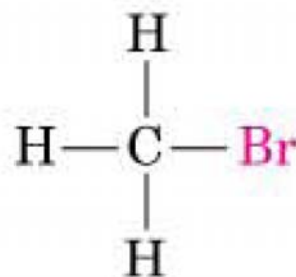
Alotano
(anestetico per inalazione)

CFC



Diclorodifluorometano
(refrigerante)

Freon 1,2



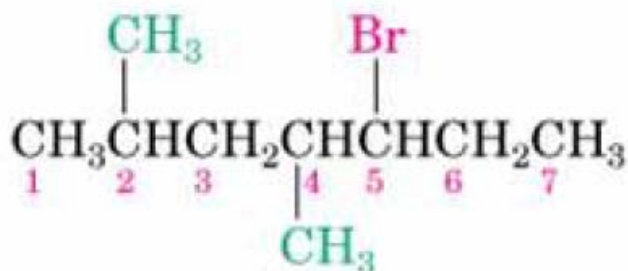
Bromometano
(fumigante)

Trovare e nominare la **più lunga catena** di atomi di carbonio. Se è presente un legame multiplo bisogna scegliere la catena più lunga che lo contiene.

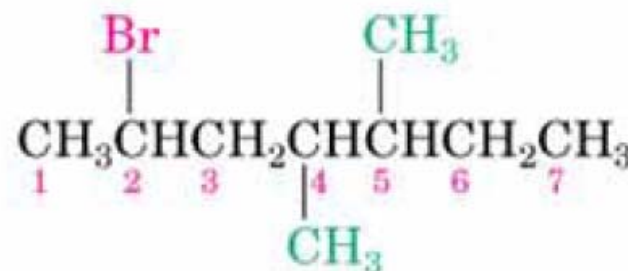
Numerare la catena partendo dall'atomo di carbonio terminale **più vicino ad un sostituito**, sia esso un gruppo alchilico o un alogeno.

Identificare e **nominare** i gruppi e gli atomi di alogeno attaccati a questa catena.

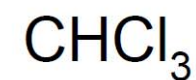
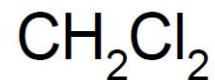
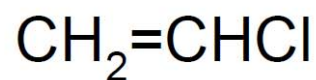
Designare la posizione di ogni gruppo o atomo sostituito con l'appropriato numero e nome. Assemblare il nome, elencando i gruppi in ordine alfabetico. I prefissi di, tri, tetra, etc., usati per designare più di un gruppo dello stesso tipo, non sono considerati ai fini dell'elencazione in ordine alfabetico.



5-Bromo-2,4-dimetileptano



2-Bromo-4,5-dimetileptano



nome IUPAC
nome comune

Cloroetene
(cloruro di vinile)

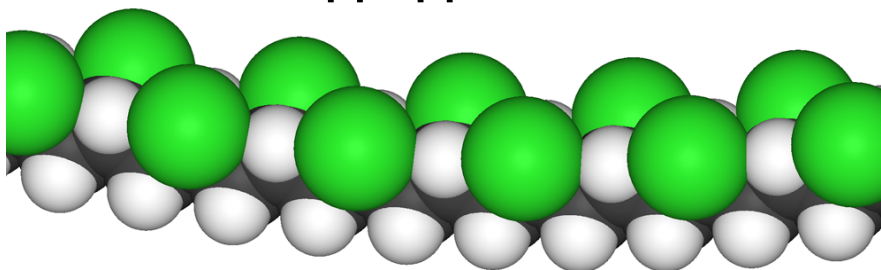
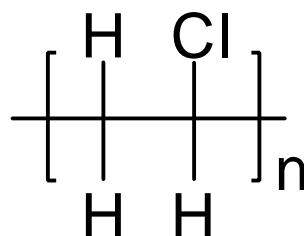
Diclorometano
(cloruro di metilene)

Triclorometano
(Cloroformio)

CVM



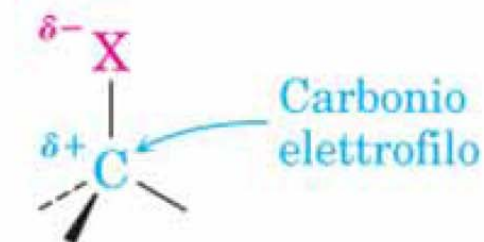
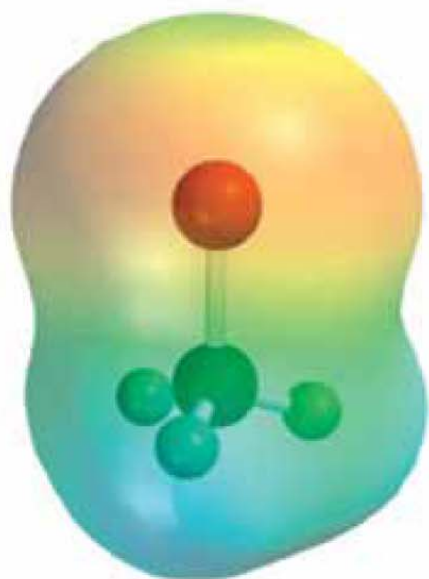
PVC





In alternativa è possibile usare PCl₃ o PBr₃

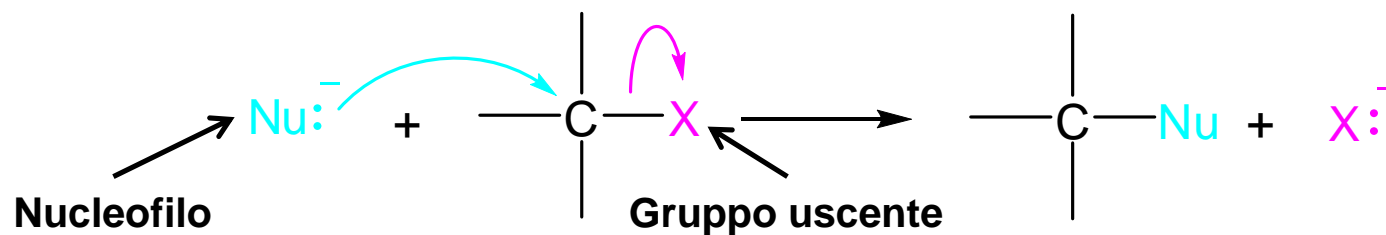
Polarizzazione del legame C-alogeno



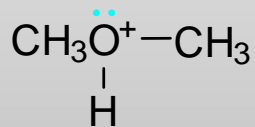
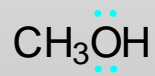
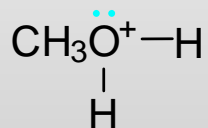
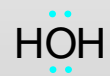
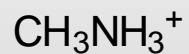
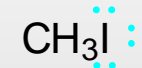
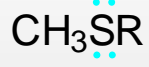
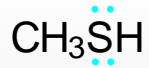
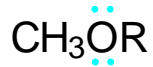
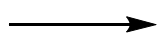
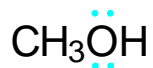
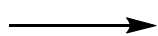
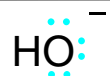
I nucleofili attaccano l'atomo di C povero di elettroni



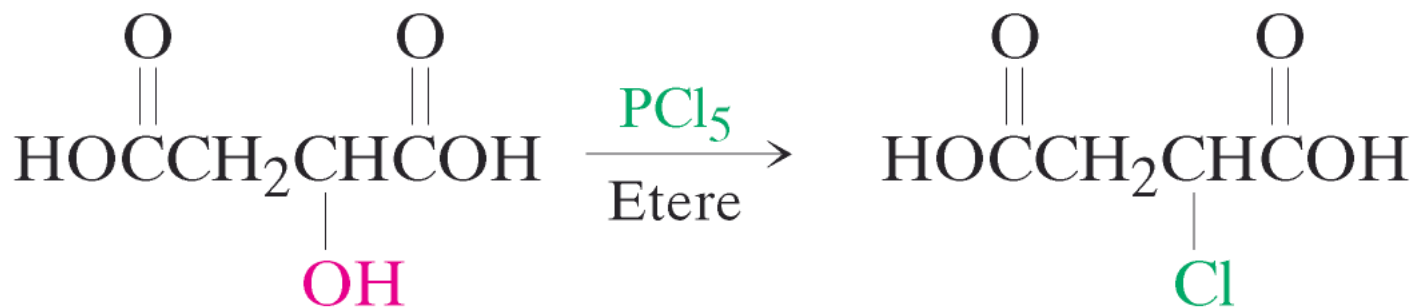
Sostituzione Nucleofilica



Nucleofilo	Prodotto	Classe di composti formati	
HO:^-	\longrightarrow	CH_3OH	Alcol
RO:^-	\longrightarrow	CH_3OR	Etere
HS:^-	\longrightarrow	CH_3SH	Tiolo (mercaptano)
RS:^-	\longrightarrow	CH_3SR	Solfuro (tioetere)
:I:^-	\longrightarrow	CH_3I	Ioduro alchilico
:NH_3	\longrightarrow	CH_3NH_3^+	Ione alchilammonio
HOH	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{O}^+\text{---H}$ H	Alcol protonato
CH_3OH	\longrightarrow	$\text{CH}_3\text{O}^+\text{---CH}_3$ H	Etere protonato

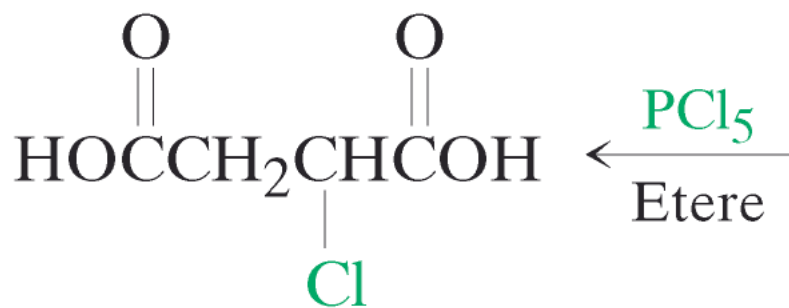
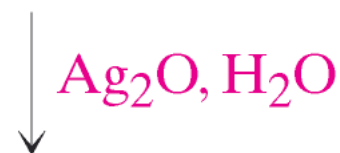
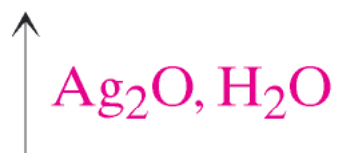


Ciclo di interconversione di Walden

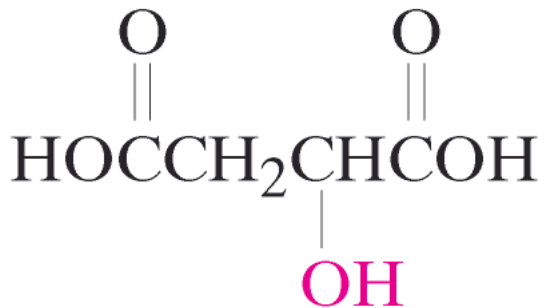


Acido (-)-malico
 $[\alpha]_{\text{D}} = -2,3$

Acido (+)-clorosuccinico



Acido (-)-clorosuccinico



Acido (+)-malico
 $[\alpha]_{\text{D}} = +2,3$

Reazione bimolecolare: **due** reagenti (nucleofilo e alogenuro) determinano la velocità della reazione.

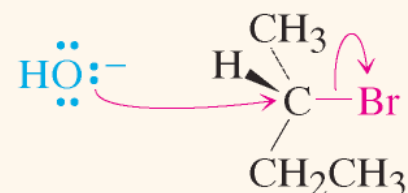
Inversione della configurazione ad un stereocentro.

Processo a **un solo stadio** rottura e formazione dei legami avvengono simultaneamente

Reazione S_N2: meccanismo

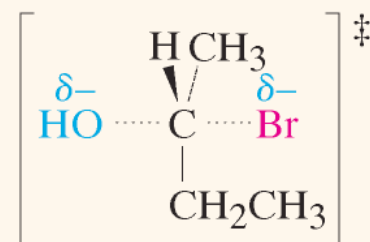
1 Il nucleofilo ⁻OH utilizza una sua coppia solitaria di elettroni per attaccare l'atomo di carbonio dell'alogenuro alchilico, a 180° dall'alogeno che si deve allontanare. L'attacco porta a uno stato di transizione con il legame C–OH parzialmente formato e con il legame C–Br parzialmente scisso.

2 La formazione completa del legame C–OH determina l'inversione della configurazione dell'atomo di carbonio; lo ione bromuro si allontana portando via il doppietto elettronico del legame C–Br iniziale.



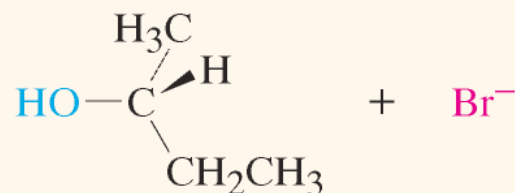
(S)-2-Bromobutano

1 ↓



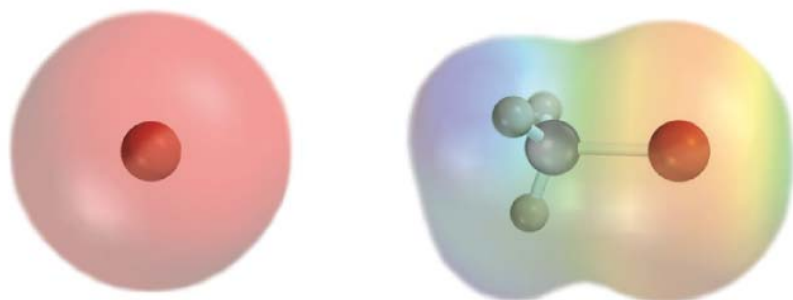
Stato di transizione

2 ↓

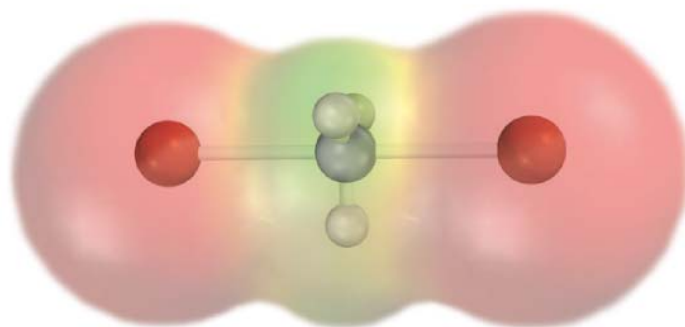


(R)-Butan-2-olo

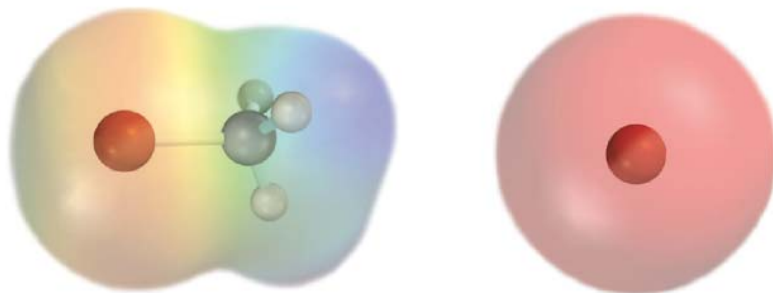
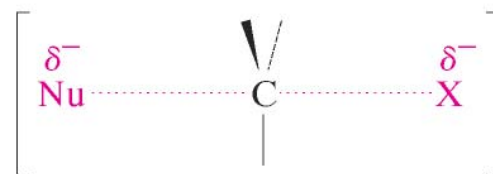
S_N2 : mappe del potenziale elettrostatico



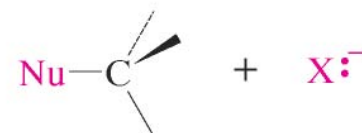
Tetraedrico



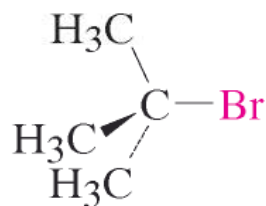
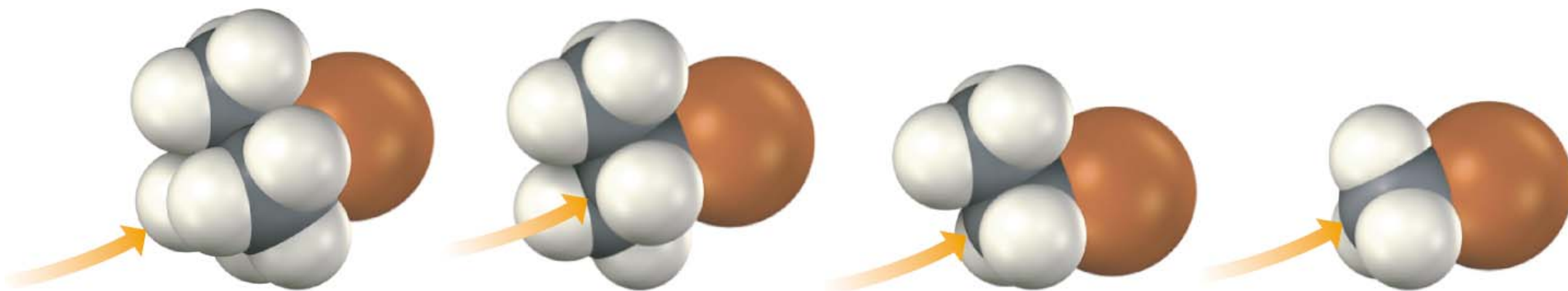
Piano



Tetraedrico



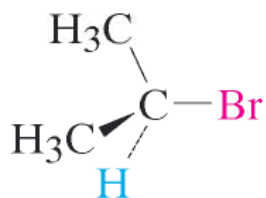
S_N2 : impedimento sterico



Terziario

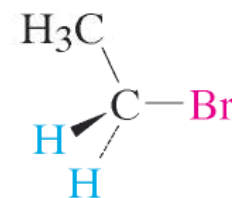
Reattività
relativa

<1



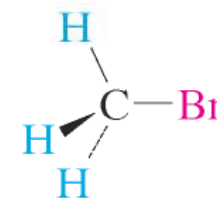
Secondario

500



Primario

40 000

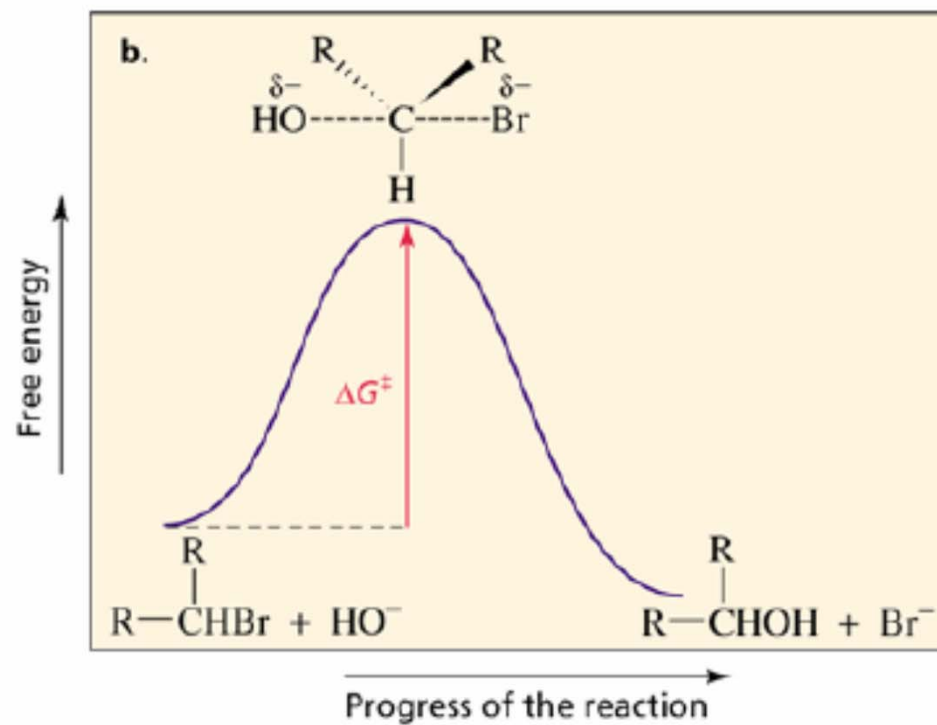
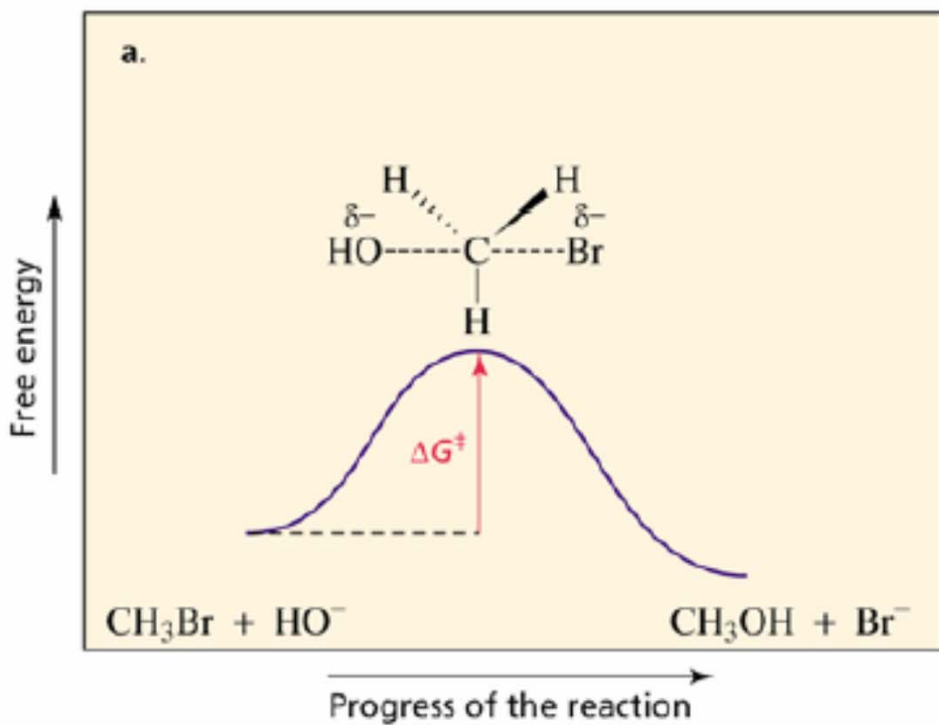


Metile

2 000 000

Reattività nella S_N2

effetto dei sostituenti



migliori nucleofili e gruppi uscenti

● La bontà di un nucleofilo

aumenta con la sua basicità (*per nucleofili con lo stesso atomo*)



aumenta scendendo una colonna della tavola periodica (*elettroni esterni meno legati*)



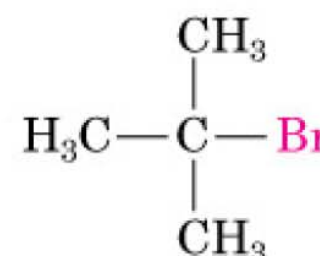
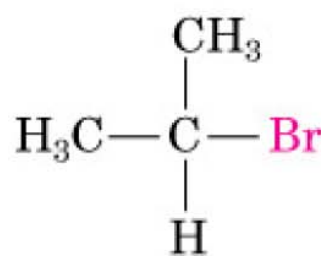
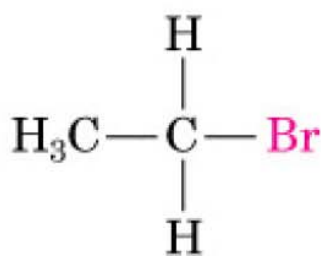
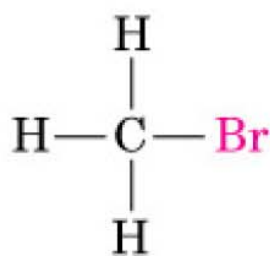
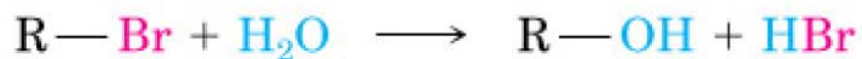
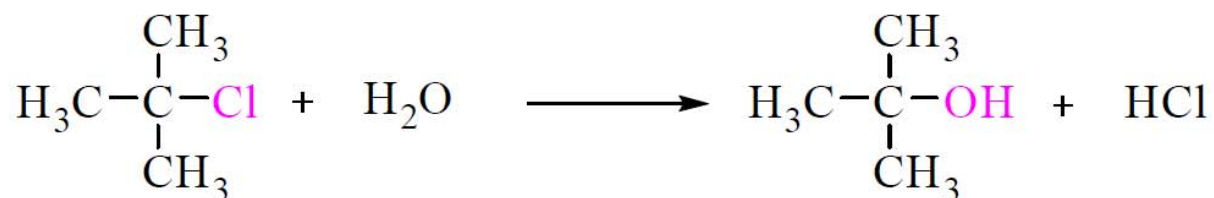
è maggiore per specie negative rispetto a specie neutre (S_N2 "funzionano meglio" in ambiente basico)

● I migliori **gruppi uscenti** sono quelli che stabilizzano meglio la carica negativa nello stato di transizione (meglio basi deboli che forti)

Relative reactivity	$\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{OR}^-$	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	TosO^-
	$\ll 1$	1	200	10,000	30,000	60,000
	Less reactive	Leaving group reactivity 				More reactive

la reazione S_N1

in ambiente acquoso, neutro o acido



Reattività
relativa

<1

1

12

1'200'000

Meno
reattivo

Reattività

Più
reattivo

la reazione avviene con un meccanismo diverso

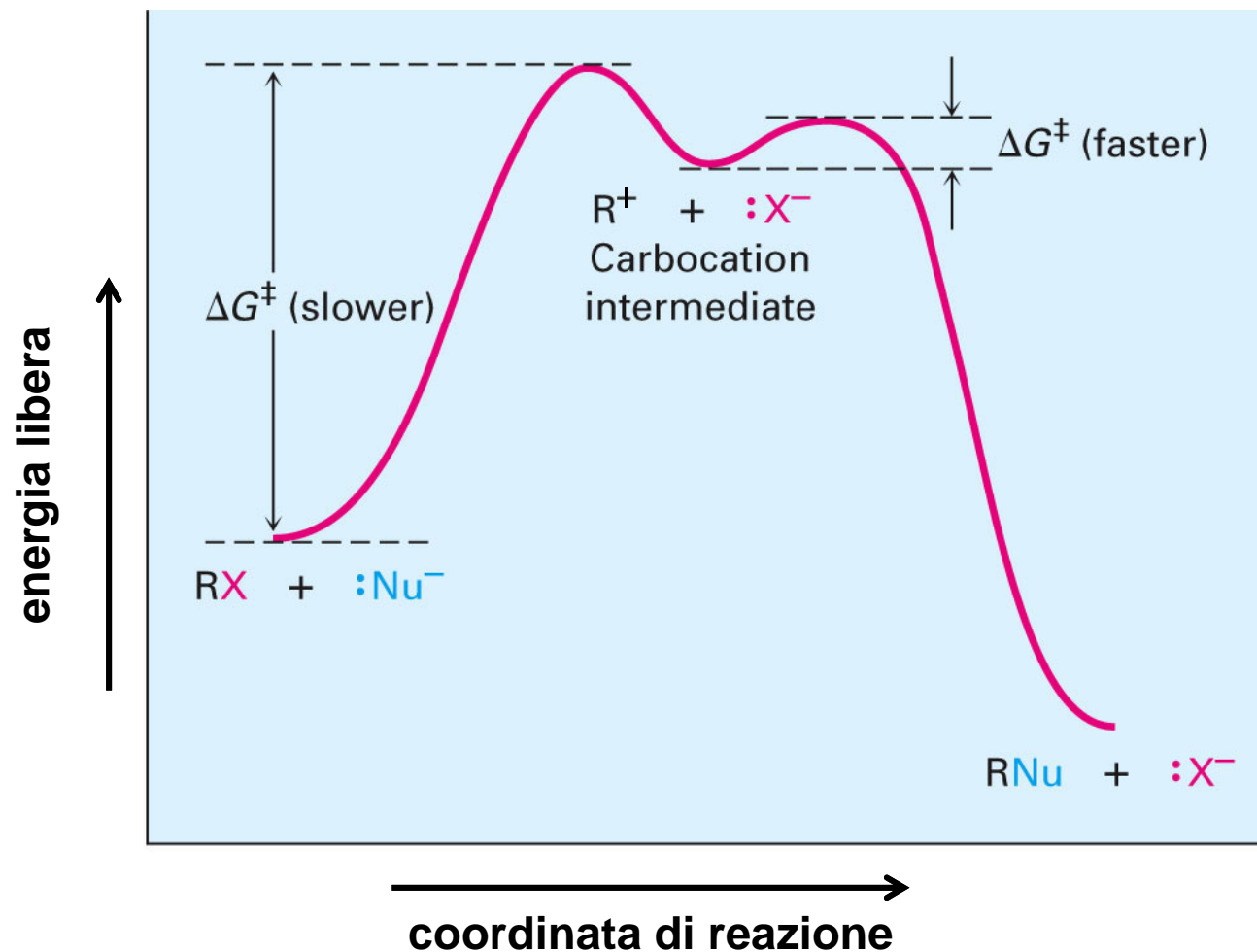
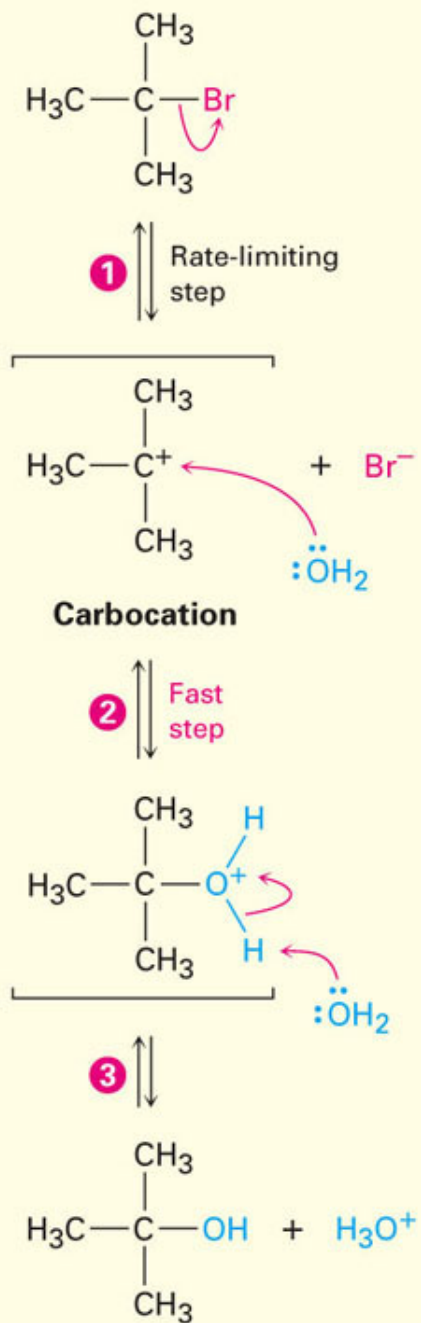
cosa osserviamo per la S_N1

Reazione **monomolecolare**: la velocità dipende esclusivamente dalla concentrazione del substrato

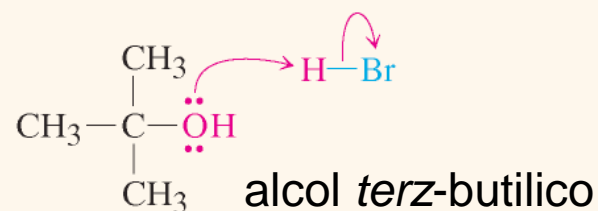
Condotta ad uno stereocentro, la reazione S_N1 porta ad una **miscela racemica**.

Processo a **due stadi**: 1) la rottura del legame substrato-gruppo uscente; 2) formazione legame substrato-nucleofilo

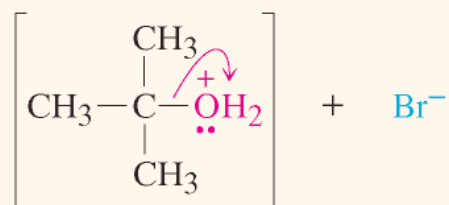
Reazione S_N1: meccanismo



S_N1 in ambiente acido



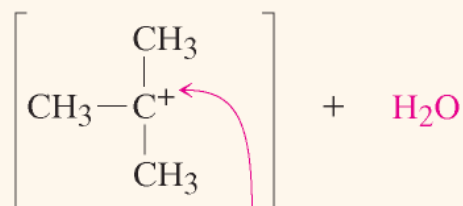
- 1 Dapprima il gruppo -OH viene protonato da HBr.



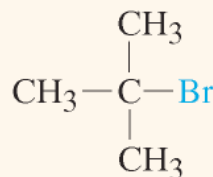
- 2 La dissociazione spontanea dell'alcol protonato avviene in uno stadio lento, che determina la velocità, per dare un carbocatione intermedio e acqua.



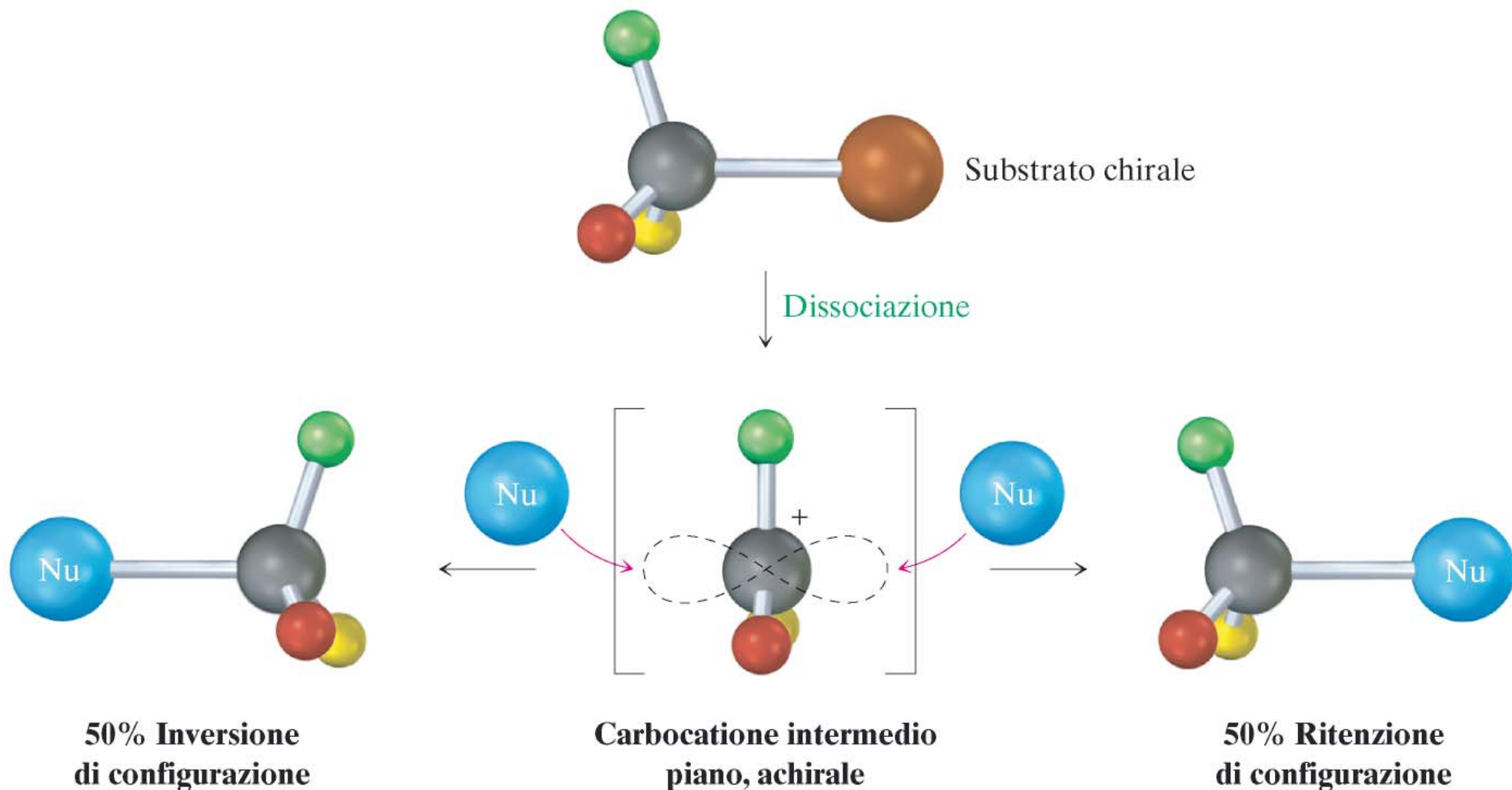
Carbocatione



- 3 Il carbocatione intermedio reagisce con lo ione bromuro in uno stadio veloce che porta al prodotto neutro di sostituzione.



Stereochimica della S_N1



Se nel corso della reazione si forma una specie con un piano di simmetria, l'informazione stereochimica è perduta

competizione tra S_N1 e S_N2

Tipo di alogenuro

RCH_2X
(primario)

R_2CHX
(secondario)

R_3CX
(terziario)

 S_N1

non avviene

può avvenire solo
con alogenuri benzilici
e allilici

favorita

 S_N2

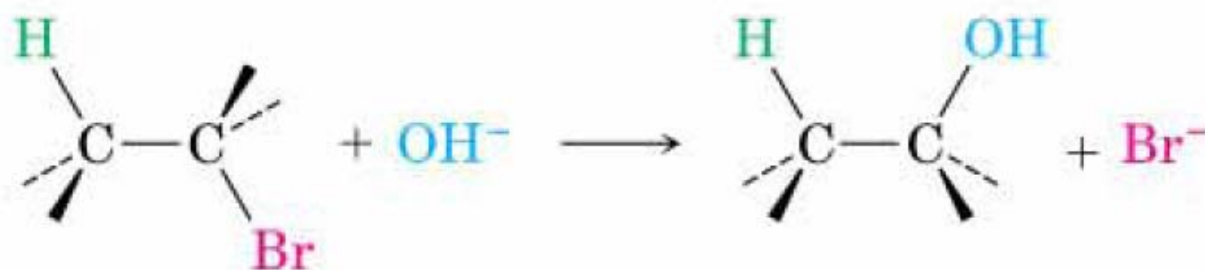
altamente favorita

avviene

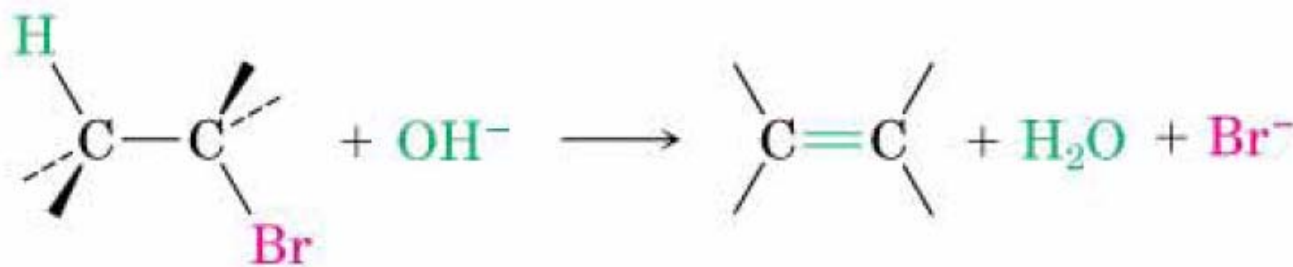
non avviene

Reazione di eliminazione E2

Sostituzione

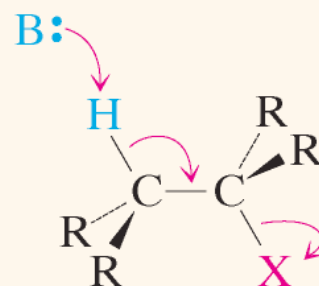


Eliminazione

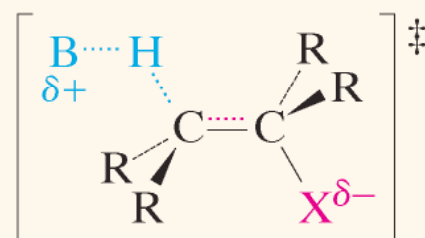


Reazione E2: meccanismo

- 1** La base (B:) attacca un idrogeno adiacente e comincia a distaccarlo, contemporaneamente comincia a formarsi il doppio legame dell'alchene e a uscire il gruppo X.



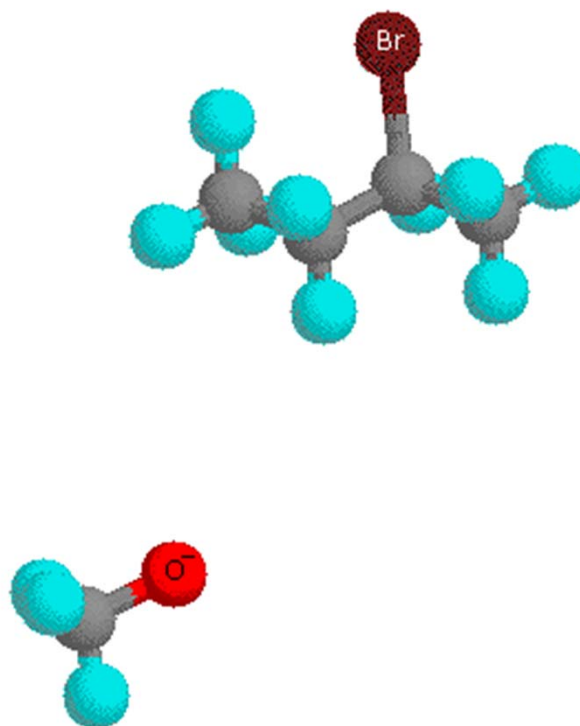
1 ↓



Stato di transizione

2 ↓

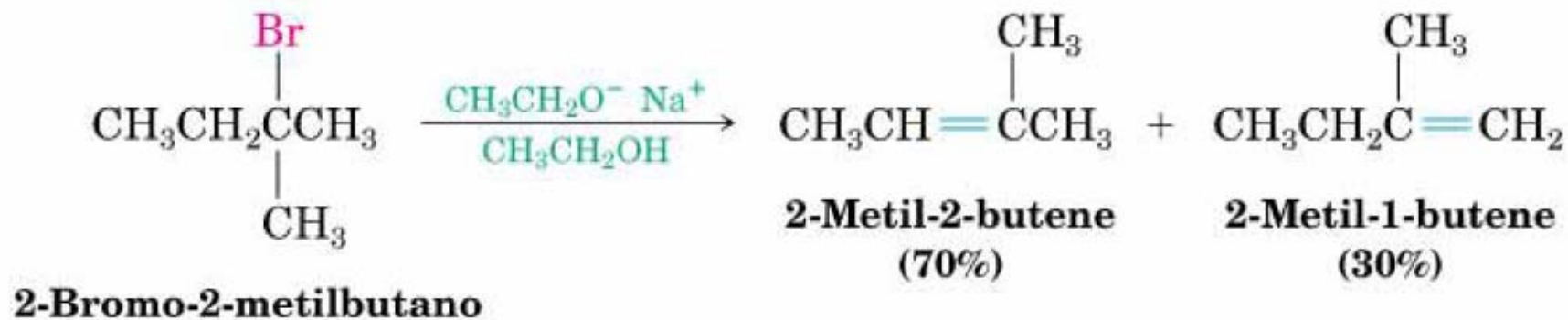
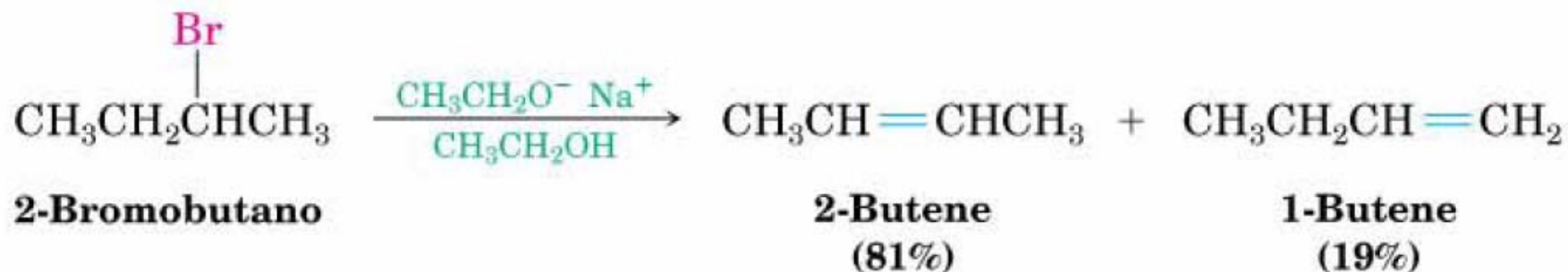




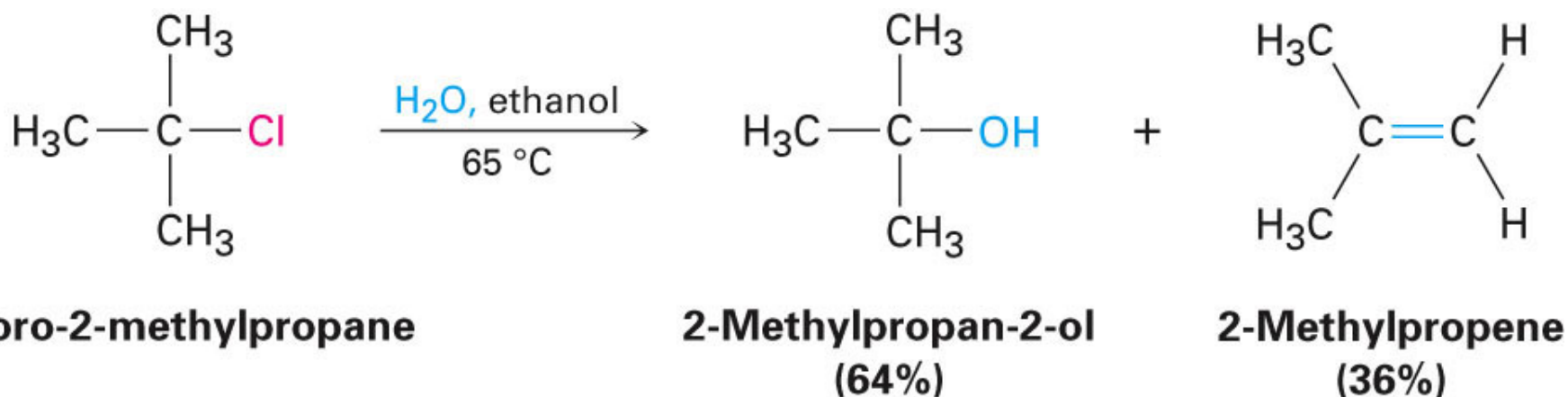
quale alchene si forma?

Regola di Zaitsev

Nelle eliminazioni di HX predomina **l'alchene più sostituito**



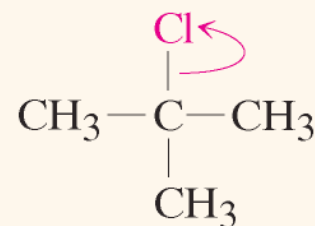
Reazione di eliminazione E1



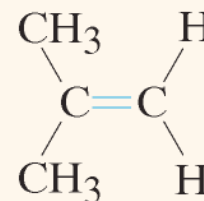
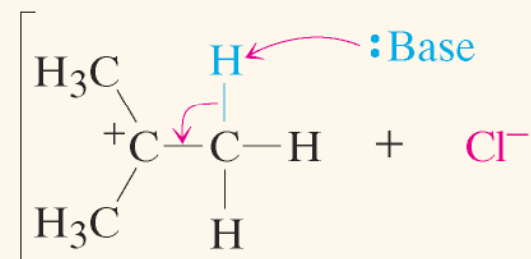
cinetica del primo ordine

Reazione E1: meccanismo

- 1** La dissociazione spontanea del cloruro alchilico terziario porta a un carbocatione intermedio in uno stadio lento, che determina la velocità della reazione.



Carbocatione



- 2** La perdita di un H^+ adiacente, nello stadio veloce, fornisce come prodotto l'alchene neutro. La coppia di elettroni del legame C-H viene utilizzata per formare il legame π dell'alchene.