

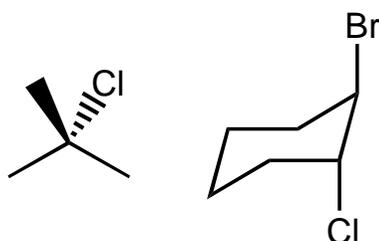
# ALOGENURI ALCHILICI

Composti organici che presentano uno o più atomi di alogeno legati ad uno o più atomi di carbonio tetraedrico.

Nomenclatura IUPAC :

**Alogeno = Sostituente**

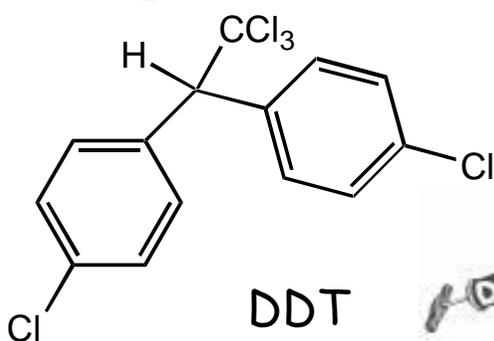
2 cloro 2 metil propano  
trans 1 bromo 3 cloro cicloesano



## CARATTERISTICHE

- Scarsa presenza in natura
- non solubili in acqua
- in genere sono più pesanti dell'acqua
- composti polari (interazione dipolo-dipolo)
- scarsamente biodegradabili

Esempi:



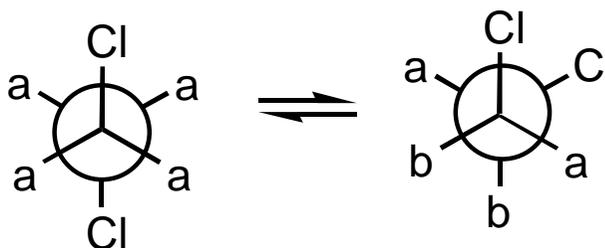
$\text{CCl}_2\text{F}_2$

Freon 12



Rappresentazione strutturale : geometria tetraedrica

Effetti conformazionali



anti

gauche

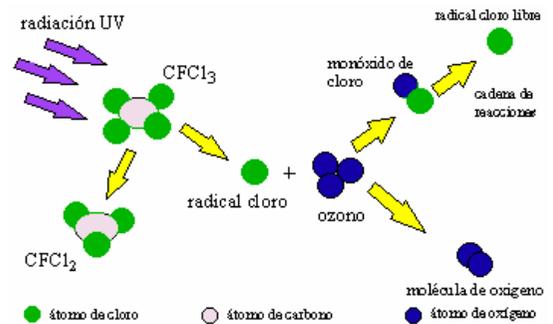
# IN VETRINA

## Gli alogenuri alchilici e lo strato di ozono.

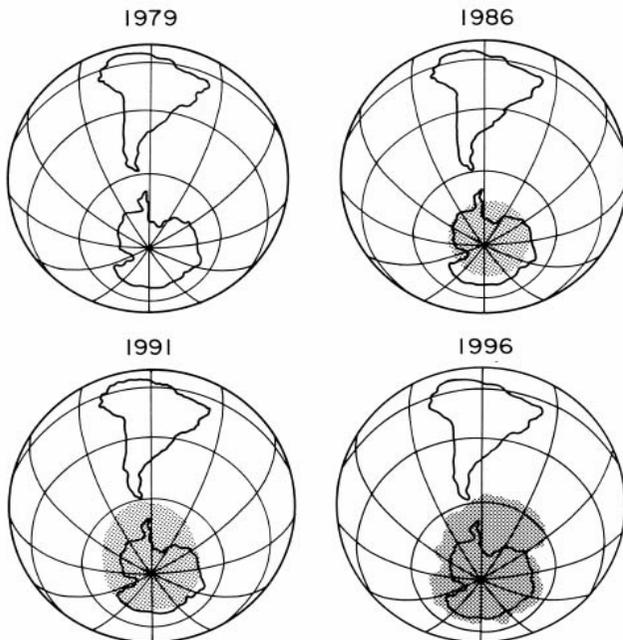
I propellenti volatili utilizzati negli **spray** sono un gruppo di alogenuri alchilici detti **freon**.

**Vantaggi:** non infiammabilità, chimicamente inerti, non tossici, non lasciano residuo.

**Svantaggi:** raggiungono l'atmosfera.

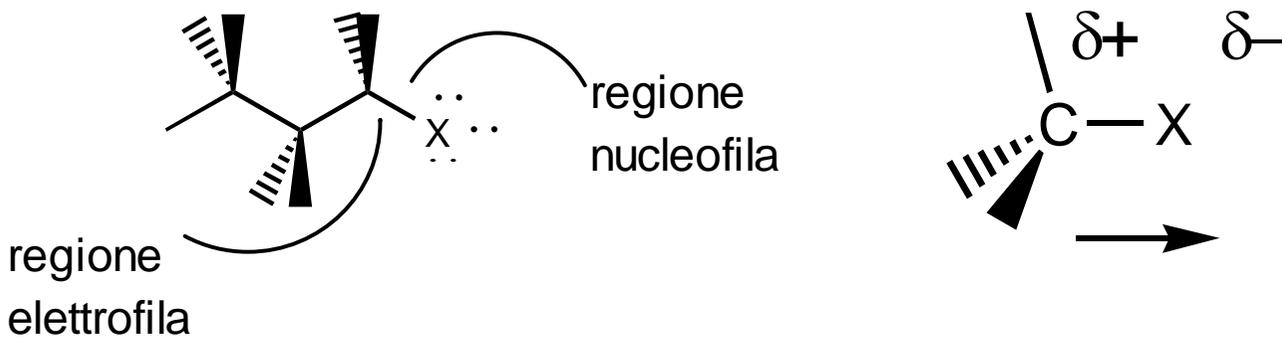


Lo strato di Ozono fa da filtro per le radiazioni ultraviolette più energetiche, proteggendo la vita sulla terra.

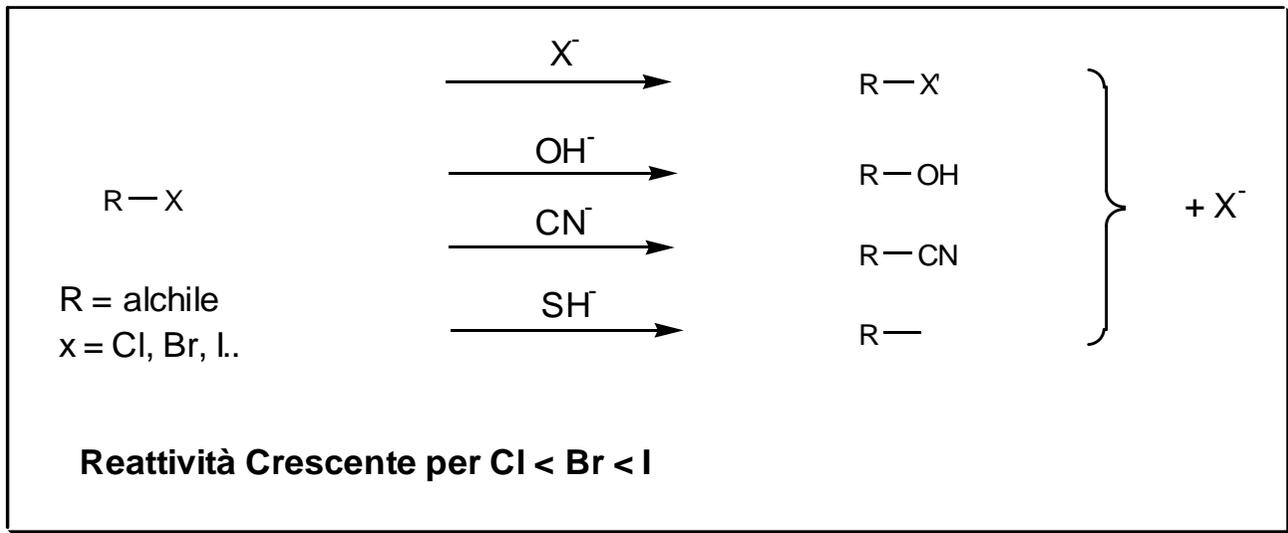


Oggi i CloroFluoro carburi (CFC) sono banditi.

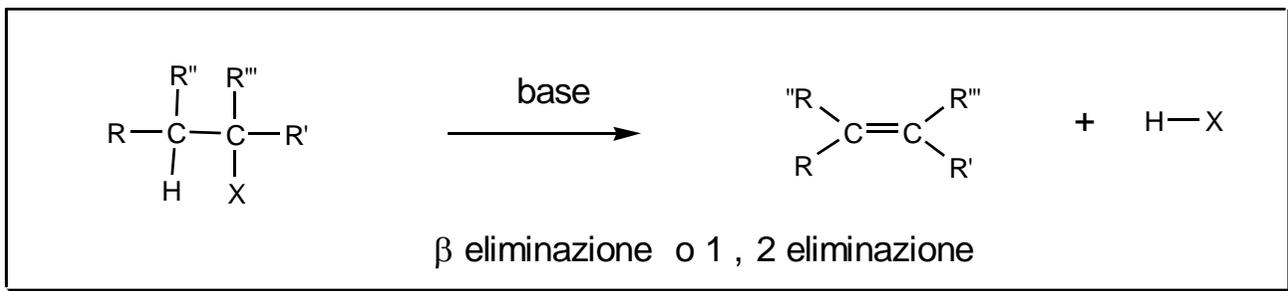
# STRUTTURA e REATTIVITA'



## SOSTITUZIONE NUCLEOFILA



## ELIMINAZIONE



## SOSTITUZIONE : Fatti Sperimentali



velocità : R = CH<sub>3</sub>- > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- > (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-  
1000 1 0,01

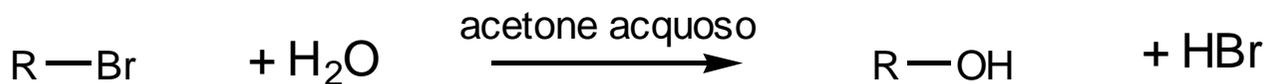
$$\text{velocità} = k_2 [ \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} ] \cdot [ \text{NaI} ]$$

reazione del 1° ordine in ciascun reagente ; del 2° ordine globale

k<sub>2</sub> rappresenta l' E<sup>att</sup> e l' Orientazione ( fattore entropico)

Una Spiegazione plausibile :

*Più bassa elettro negatività dei radicali  
alchilici rispetto al H  
Maggiore ingombro sterico*



velocità : (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C- >> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-  
4000 1

$$\text{velocità} = k_1 [ (\text{CH}_3)_3\text{CBr} ]$$

reazione del 1° ordine globale

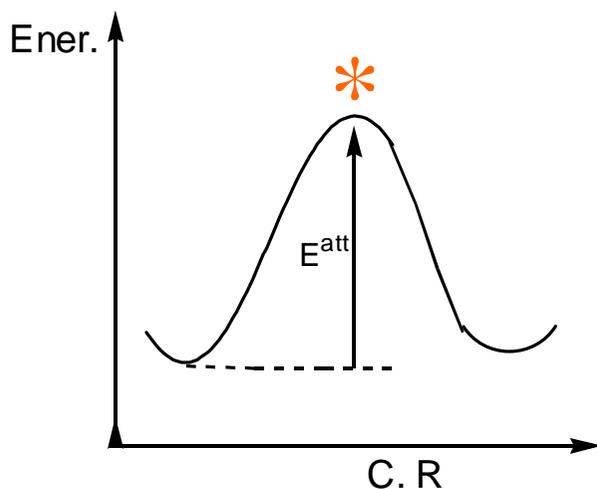
*STUDI sulla VELOCITA' di REZIONE hanno evidenziato,  
per i due tipi di reazioni due percorsi, ovvero,  
DUE MECCANISMI DIVERSI :*

*SN2* (sostituzione nucleofila bimolecolare)

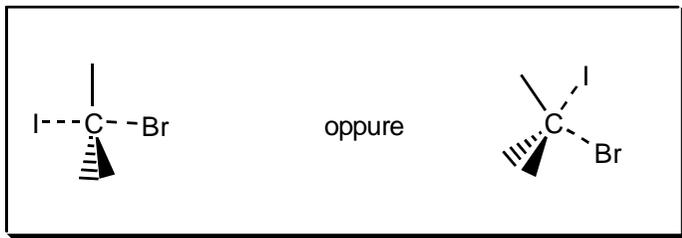
*SN1* (sostituzione nucleofila monomolecolare)

## Il meccanismo SN 2

La formazione e la rottura dei legami avviene simultaneamente: *reazione ad un unico stadio, uno solo stato di transizione*

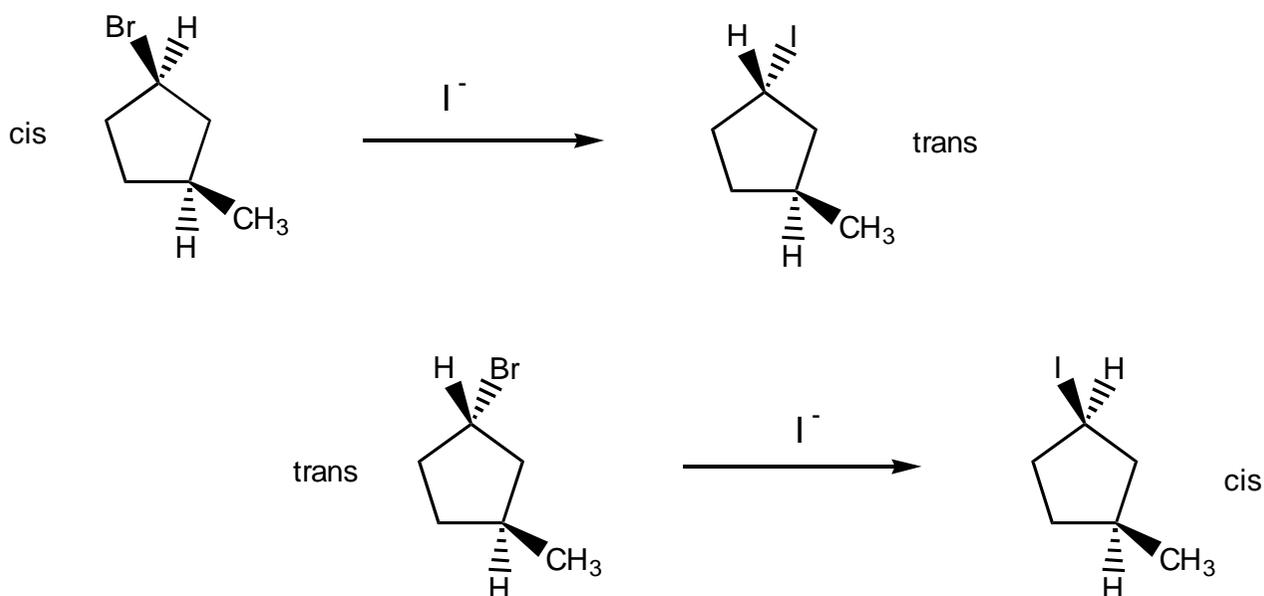


\* Stato di Transizione: il punto di massima energia che il sistema raggiunge per arrivare ai prodotti.



Configurazione dello stato di transizione:

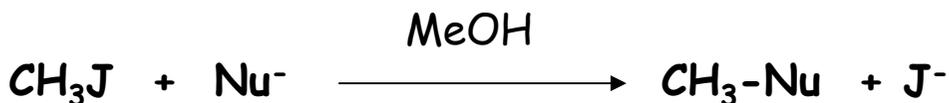
**INVERSIONE O RITENZIONE?**



La velocità diminuisce all'aumentare dell'ingombro sterico.

## NUCLEOFILICITA'

La velocità della reazione SN2 è fortemente dipendente dal nucleofilo usato:



$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{CN}^-$	$\text{J}^-$	$\text{SH}^-$
1	1.1	30	93	210	240	1270	4800

- *Differenti Nucleofili, a parità di atomo attaccante, seguono: la Base di Bronsted più Forte è anche il Nucleofilo più forte.*
- *Nucleofili che appartengono allo stesso Gruppo (Cl, Br, J oppure O, S) seguono: la Polarizzabilità aumenta scendendo (atomi più grandi sono più polarizzabili).*

## EFFETTO SOLVENTE

L'effetto generalmente è scarso per i solventi APOLARI (i più usati). I solventi polari protici con nucleofili Anionici, stabilizzandoli, diminuiscono la velocità.

## GRUPPO USCENTE

$\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$  perchè segue l'energia di legame



ma anche la stabilità dell'anione :  $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

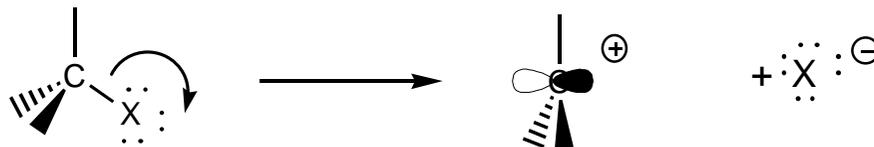
*Il migliore gruppo uscente risulta essere la base coniugata dell'acido di Bronsted più forte.*

# Il meccanismo SN 1

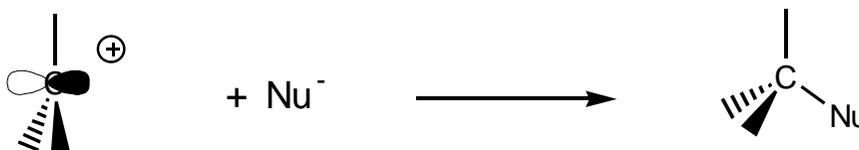
Si può postulare un meccanismo alternativo a due stadi :

- Formazione del legame antecedente la rottura  $\Rightarrow$  **inverosimile**
- Rottura del legame che precede la rottura  $\Rightarrow$  **verosimile**

## 1° stadio: rottura eterolitica



## 2° stadio: formazione del legame fra il nucleofilo e il Carbocatione



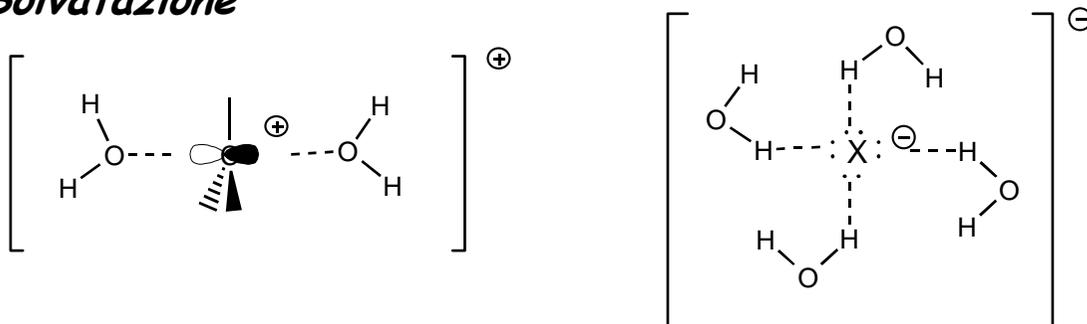
Il 1° stadio risulta essere fortemente **ENDOTERMICO**:  $\Delta H = + 227 \text{ Kcal/mol}$  (separazione di cariche di segno opposto).

## Forte effetto del SOLVENTE

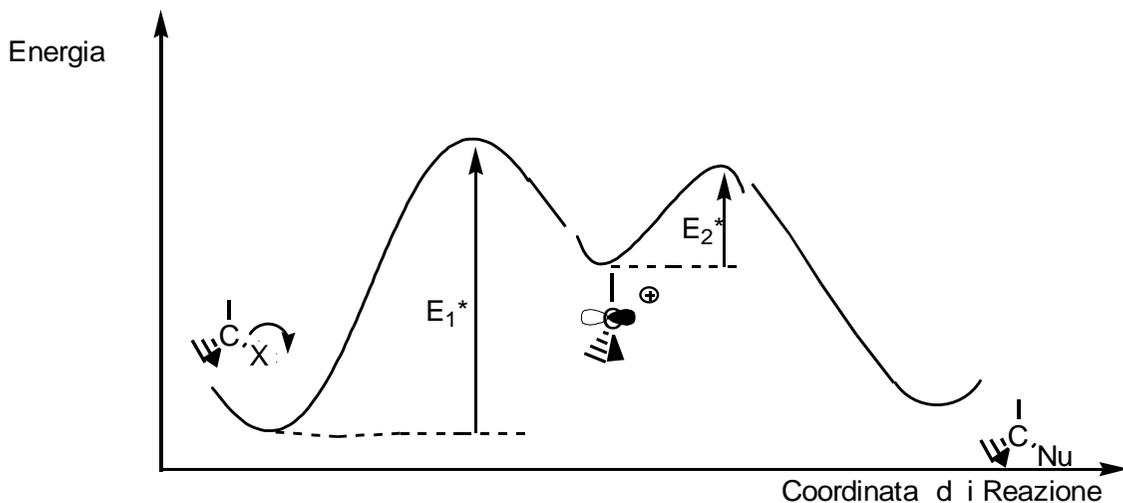
- **Costante dielettrica  $\epsilon$**  (capacità di tenere separate le cariche)

H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	HCOOH	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
81	33	45	58	38

- **Solvatazione**



Ad Es. la ionizzazione del **CH<sub>3</sub>-J** in **H<sub>2</sub>O** mostra un  $\Delta H = + 63 \text{ Kcal/mol}$ .  
Quindi abbiamo un **effetto stabilizzante di 164 Kcal/mol**.

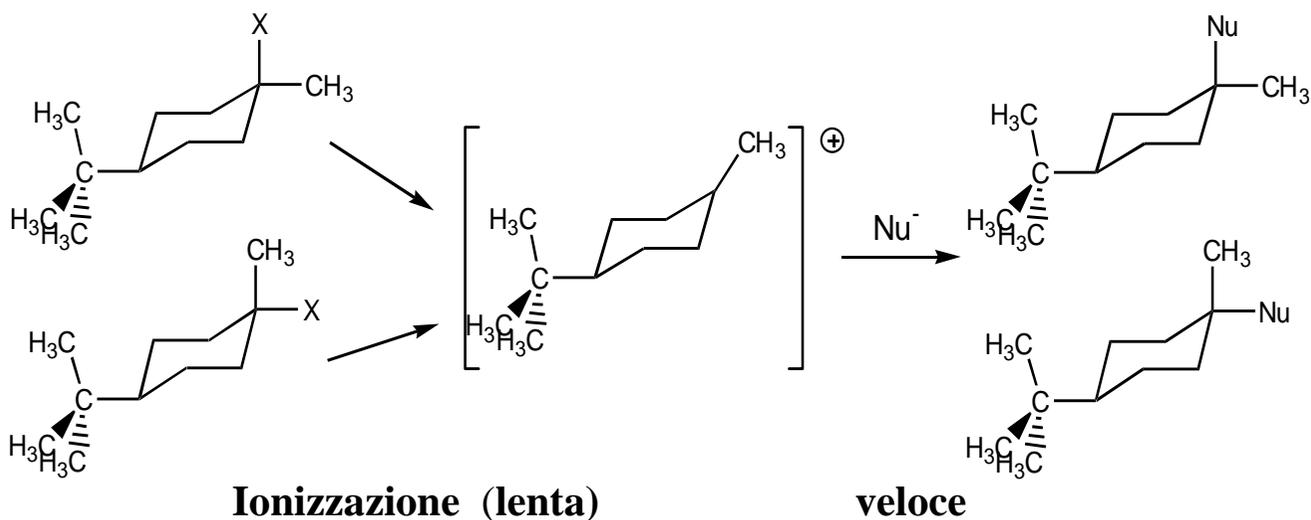


1° stadio fortemente endotermico; 2° stadio fortemente esotermico

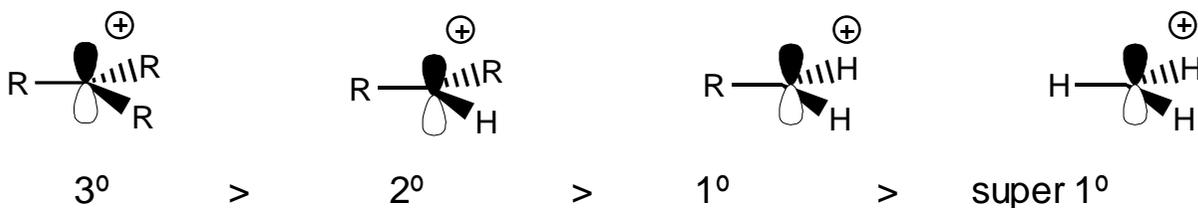
## Stereochimica della SN 1

*Il CARBOCATIONE INTERMEDIO ha geometria trigonale planare.*

*Quindi subisce l'attacco del nucleofilo da entrambe le facce dando origine a ISOMERI al 50 % (RACEMIZZAZIONE se si parte da un alogenuro otticamente attivo).*



# Stabilità dei CARBOCATIONI



**Effetto Induttivo** : diseguale condivisione degli  $e^-$  di legame fra atomi di diversa elettronegatività  
L' H è più elettronegativo del C  
Il Carbonio del Carbocatione ibridato  $SP^2$  è più elettronegativo del carbonio  $SP^3$  del radicale R avendo maggior carattere S

## Postulato di Hammond

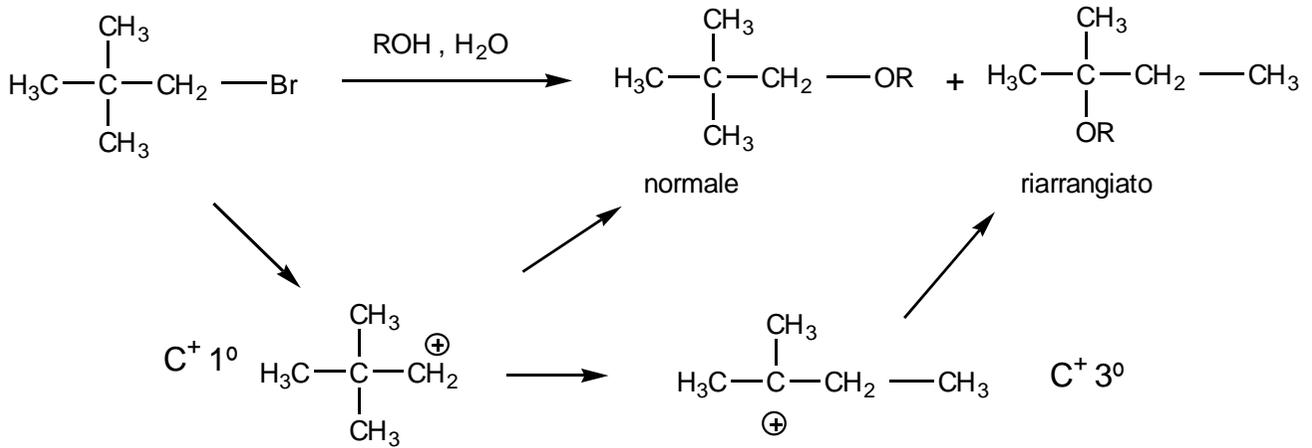
*Lo stato di transizione di una reazione fortemente endotermica rifletterà la situazione energetica e strutturale dei prodotti in grado maggiore che non dei reagenti.*

*Questo comporta che ogni sostituente che tende a stabilizzare il prodotto di questa reazione stabilizzerà anche lo stato di transizione che porta ad esso.*

*Viceversa per le reazioni fortemente esotermiche.*

Attraverso questo postulato possiamo spiegare la competizione tra i due percorsi (  $SN_2$  e  $SN_1$  ) per un alogenuro  $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$  : il  $CH_3^-$ - J avrebbe uno stato di transizione troppo elevato con la  $SN_1$ , essendo un carbocatione molto instabile, mentre ha uno stato di transizione più basso nella  $SN_2$ . Il Postulato di Hammond lo dobbiamo avere presente in TUTTI i meccanismi di reazione che vedremo.

# Riarrangiamenti molecolari



*Quando per trasposizione si può ottenere un Carbocatione più stabile, si possono osservare prodotti di riarrangiamento.*

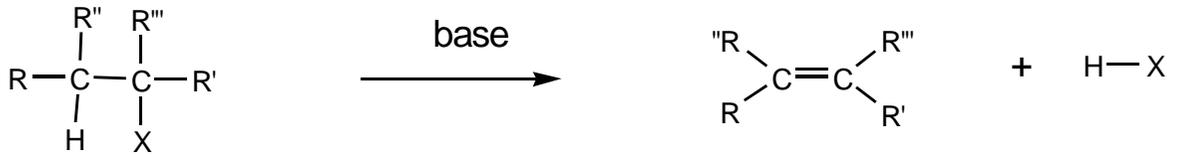
- **Effetto Solvente** : Notevole

(stabilizzazione o destabilizzazione dell'intermedio carbocationico)

- **Gruppo Uscente** : J > Br > Cl - come nella SN2

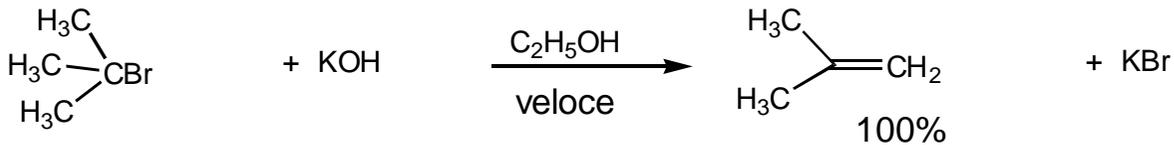
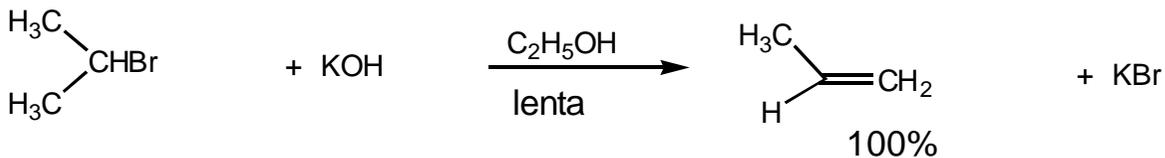
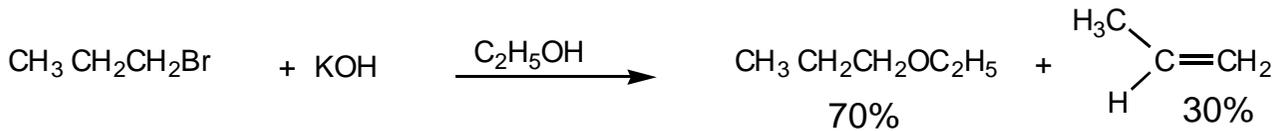
- **Nucleofilicità** : essendo il Carbocatione molto "energetico" reagisce con qualsiasi Nucleofilo presente, *indipendentemente dalla diversa nucleofilicità.*

# REAZIONI di ELIMINAZIONE



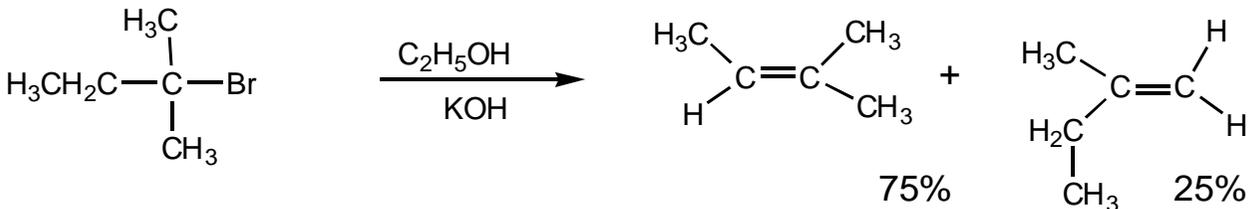
$\beta$  eliminazione o 1, 2 eliminazione

**Fatti sperimentali:** la facilità di questa reazione varia con la struttura dell'alogenuro della Base di Bronsted e del Solvente, è sempre in competizione con le reazioni di Sostituzione.



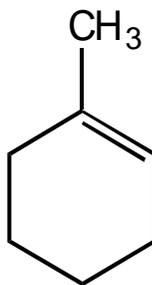
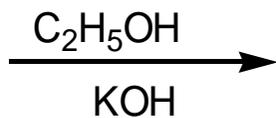
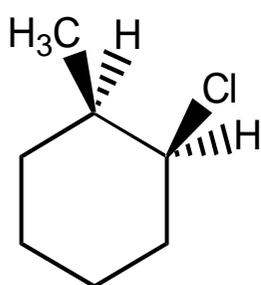
## Regola di SAYTZEFF

*Quando un alogenuro alchilico può dare più di un alchene predomina l'alchene più sostituito.*

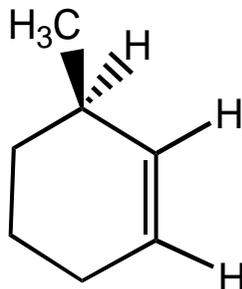
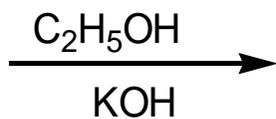
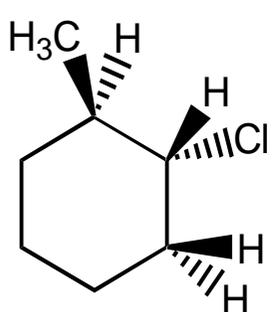


*Lo stato di transizione riflette la stabilità dell'alchene finale (il più sostituito).*

# Il Meccanismo di Eliminazione Bimolecolare E<sub>2</sub>



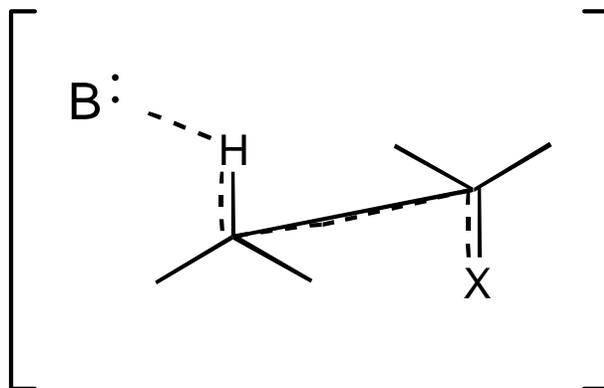
Alchene più  
sostituito



Alchene meno  
sostituito

*Configurazione dello stato di transizione:*

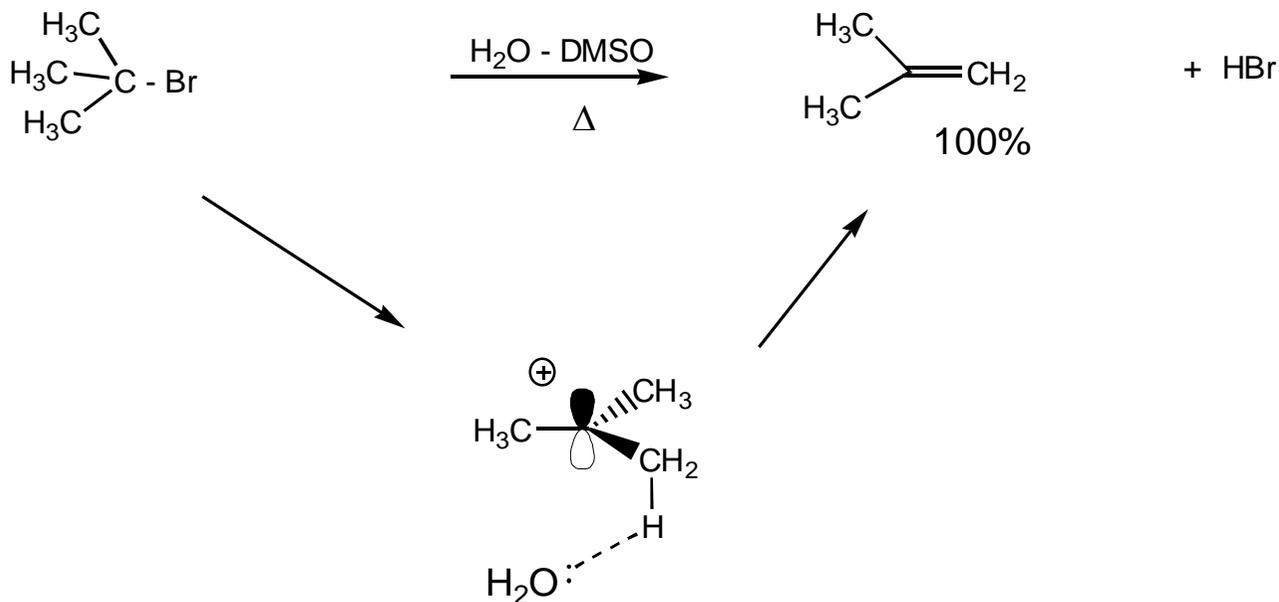
Trans Coplanare



# Il Meccanismo monomolecolare E<sub>1</sub>

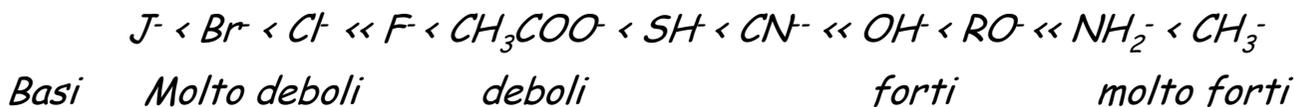
Con solvente fortemente ionizzante e scaldando si osserva :

$$V = k_1 ( R - X )$$



## Competizione tra Sostituzione ed Eliminazione

Di fondamentale importanza risulta essere la Basicità secondo Bronsted del Nucleofilo :



Variabile	SN 2	E 2
X	I > Br > Cl	I > Br > Cl
Gruppo alchilico	1° > 2° > 3°	3° > 2° > 1°
Nucleofilo <sup>-</sup>	Aumento della velocità all'aumentare della nucleofilia	Aumento della velocità all'aumentare della basicità

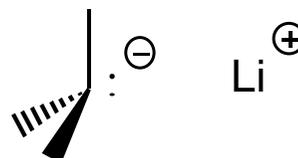
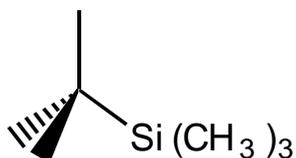
# Composti Organometallici

Legame fra un Atomo di C ed un atomo Metallico

Tale legame può essere visto

O quasi totalmente **COVALENTE** (ad es. con il Silicio Si )

O quasi totalmente **IONICO** (ad es. con il Litio Li )



Reattivi di Grignard : rivestono un ruolo importante nella sintesi organica perché facili da preparare.



**I composti Organo metallici sono sorgenti di CARBANIONI ovvero di nucleofili al Carbonio**