

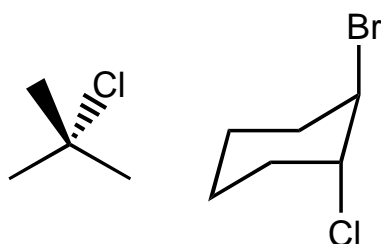
ALOGENURI ALCHILICI

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

Nomenclatura IUPAC :

Alogeno = Sostituente

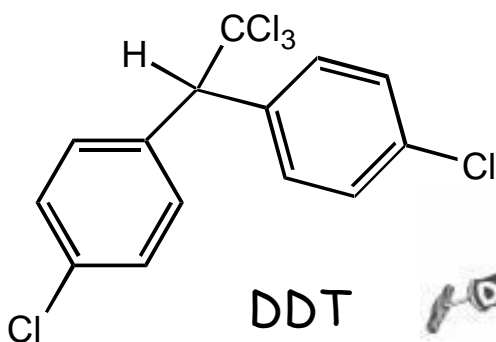
2 cloro 2 metil propano
trans 1 bromo 3 cloro cicloesano



CARATTERISTICHE

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

Esempi:



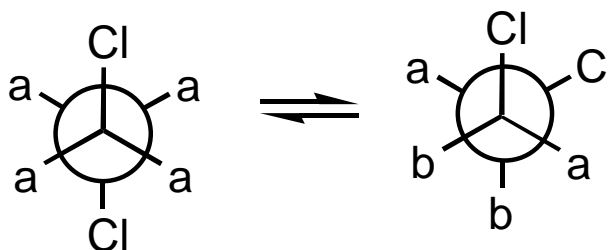
CCl_2F_2

Freon 12



Rappresentazione strutturale : geometria tetraedrica

Effetti conformazionali



anti

gauche

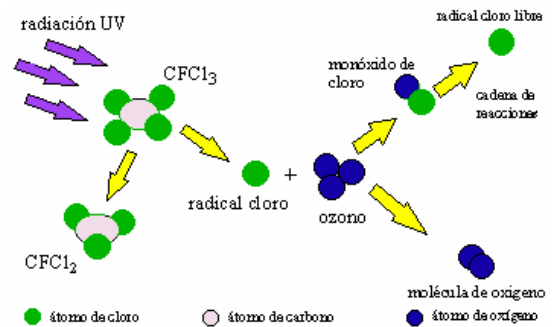
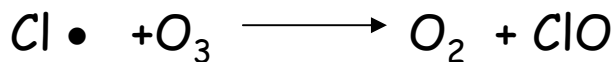
IN VETRINA

Gli alogenuri alchilici e lo strato di ozono.

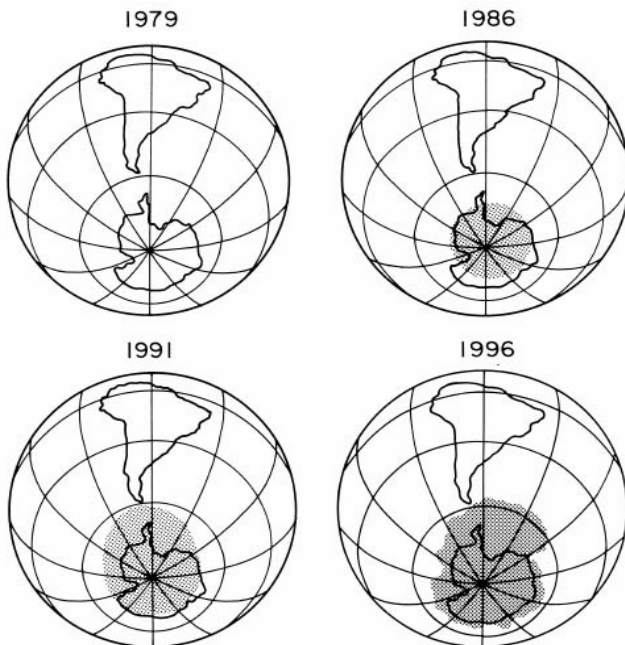
I propellenti volatili utilizzati negli **spray** sono un gruppo di alogenuri alchilici detti **freon**.

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

Svantaggi: raggiungono l'atmosfera.

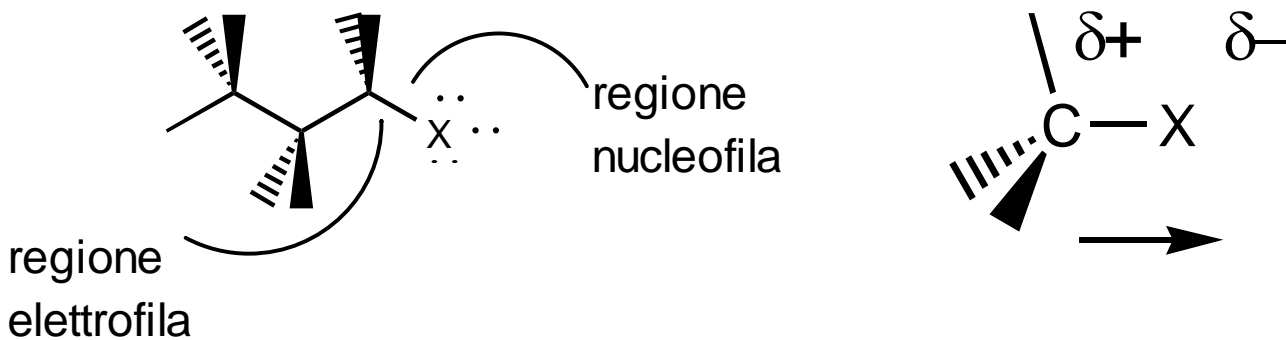


Lo strato di Ozono fa da filtro per le radiazioni ultraviolette più energetiche, proteggendo la vita sulla terra.

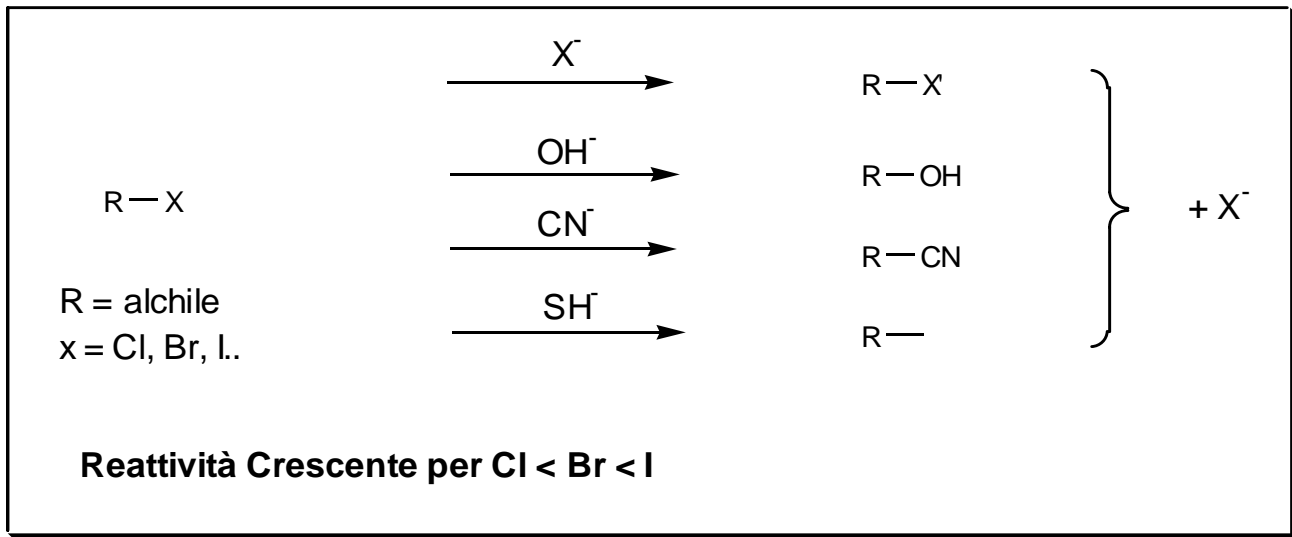


Oggi i CloroFluoro carburi (CFC) sono banditi.

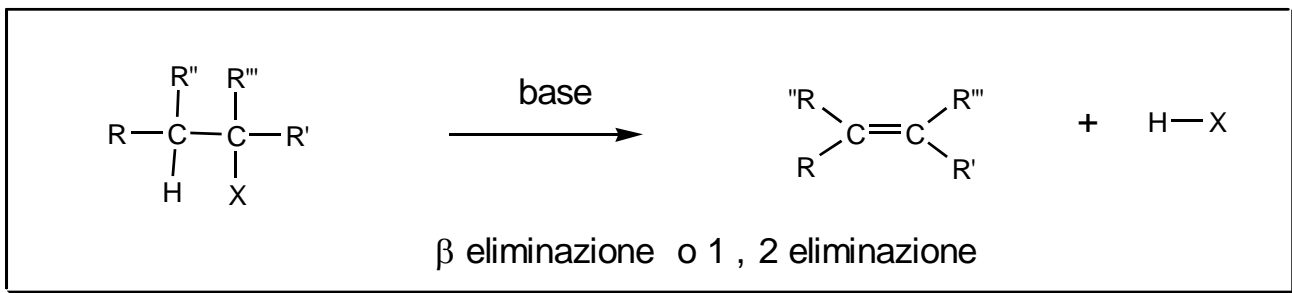
STRUTTURA e REATTIVITA'



SOSTITUZIONE NUCLEOFILA

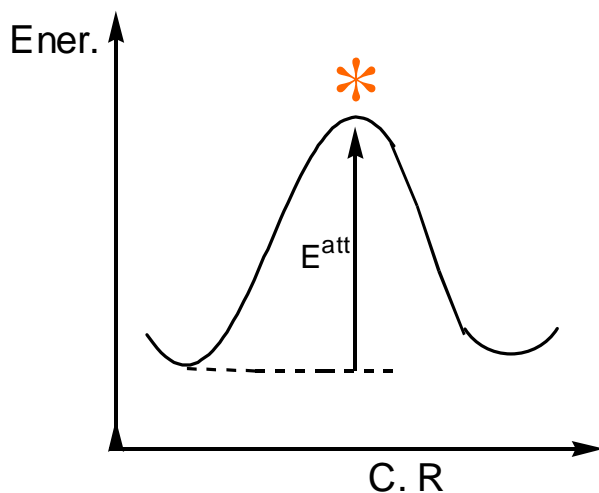


ELIMINAZIONE

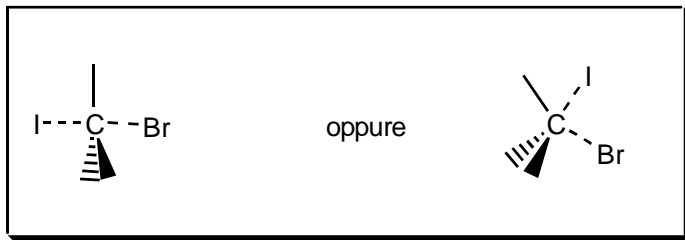


Il meccanismo SN 2

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

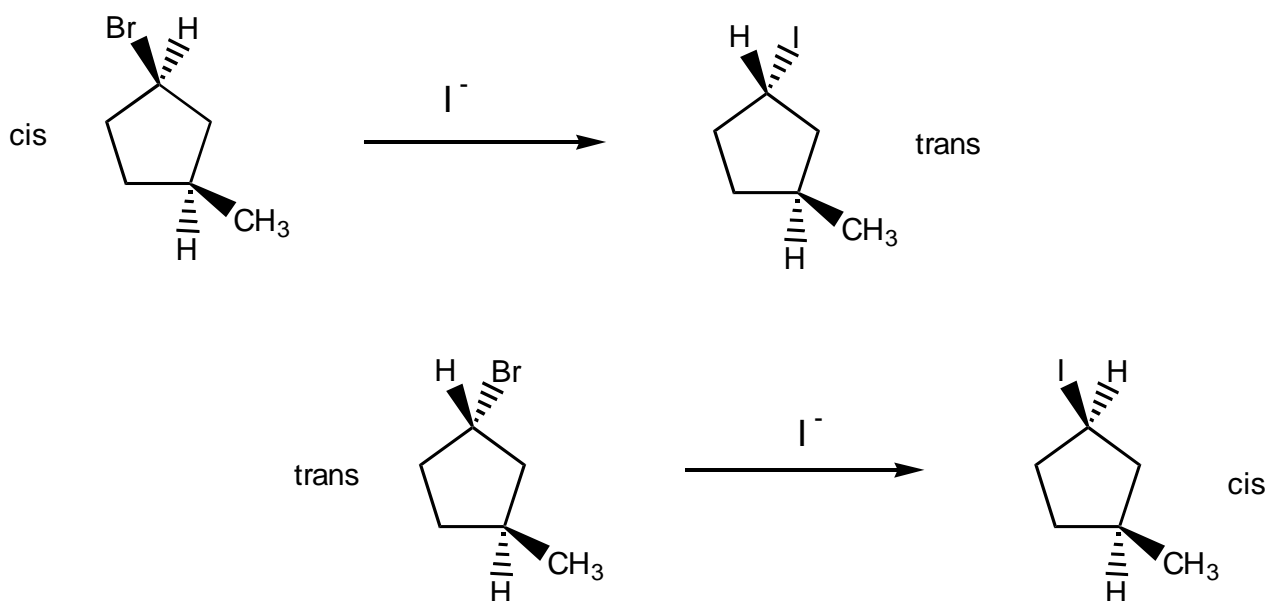


* Stato di Transizione: il punto di massima energia che il sistema raggiunge per arrivare ai prodotti.



Configurazione dello stato di transizione:

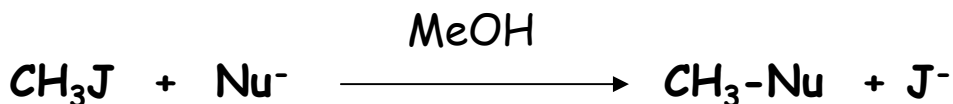
INVERSIONE O RITENZIONE?



La velocità diminuisce all'aumentare dell'ingombro sterico.

NUCLEOFILICITA'

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



CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	CH_3O^-	SCN^-	CN^-	J^-	SH^-
1	1.1	30	93	210	240	1270	4800

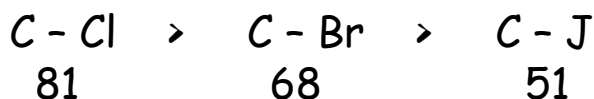
- *Differenti Nucleofili, a parità di atomo attaccante, seguono: la Base di Bronsted più Forte è anche il Nucleofilo più forte.*
- *Nucleofili che appartengono allo stesso Gruppo (Cl, Br, J oppure O, S) seguono: la Polarizzabilità aumenta scendendo (atomi più grandi sono più polarizzabili).*

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 : $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

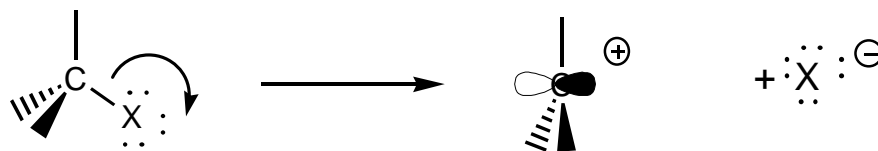
Il migliore gruppo uscente risulta essere la base coniugata dell'acido di Bronsted più forte.

Il meccanismo SN 1

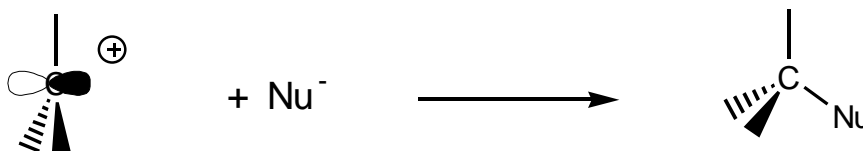
Si può postulare un meccanismo alternativo a due stadi :

- 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



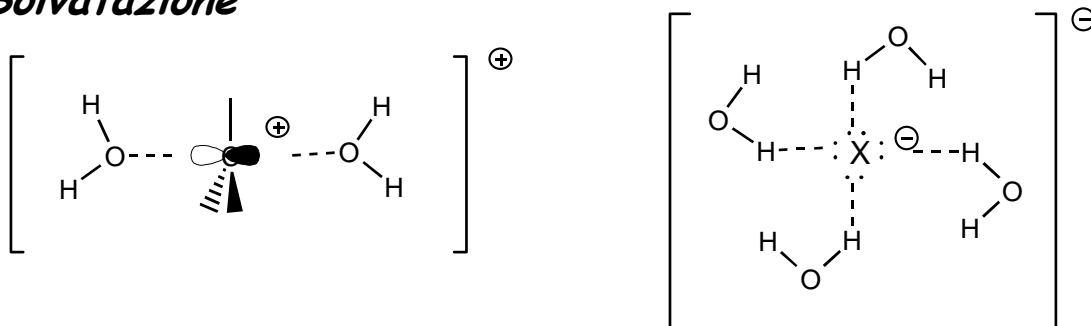
Il 1° stadio risulta essere fortemente **ENDOTERMICO**: $\Delta H = + 227 \text{ Kcal/mol}$ (separazione di cariche di segno opposto).

Forte effetto del SOLVENTE

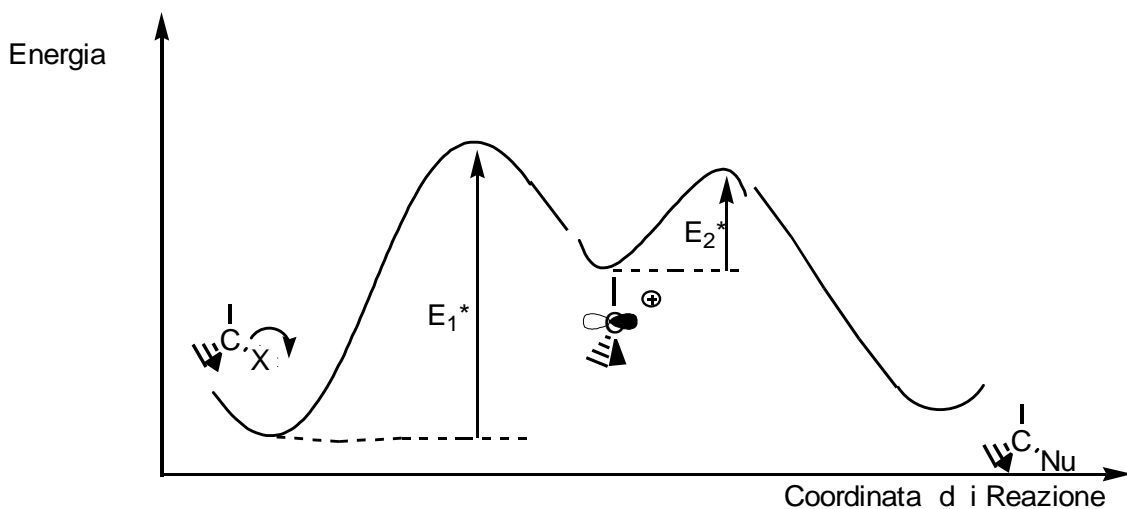
- **Costante dielettrica ϵ** (capacità di tenere separate le cariche)

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

- **Solvatazione**



Ad Es. la ionizzazione del **CH₃-J** in **H₂O** mostra un $\Delta H = + 63 \text{ Kcal/mol}$.
Quindi abbiamo un **effetto stabilizzante di 164 Kcal/mol**.

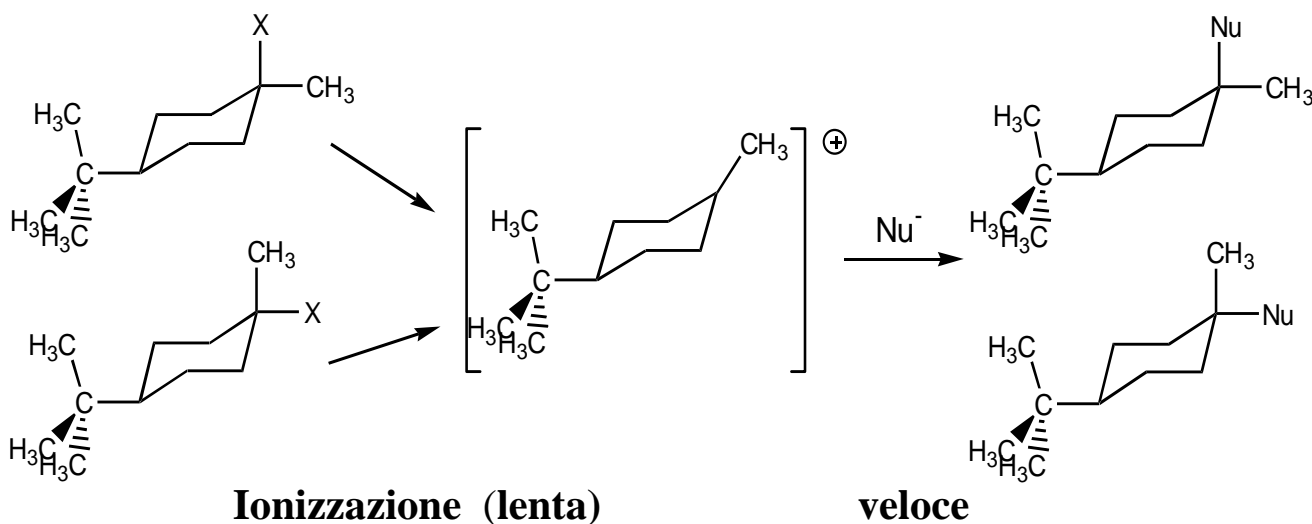


1° stadio fortemente endotermico; 2° stadio fortemente esotermico

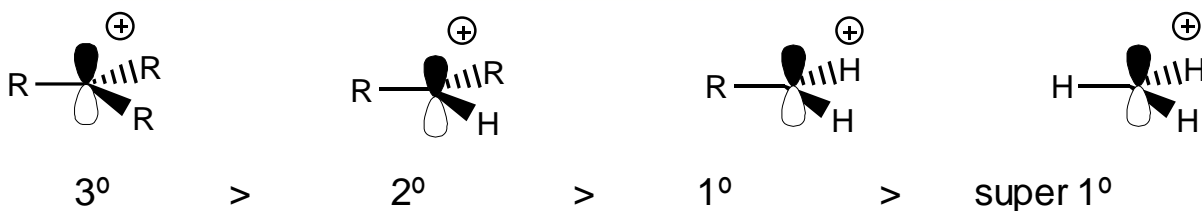
Stereochimica della SN 1

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

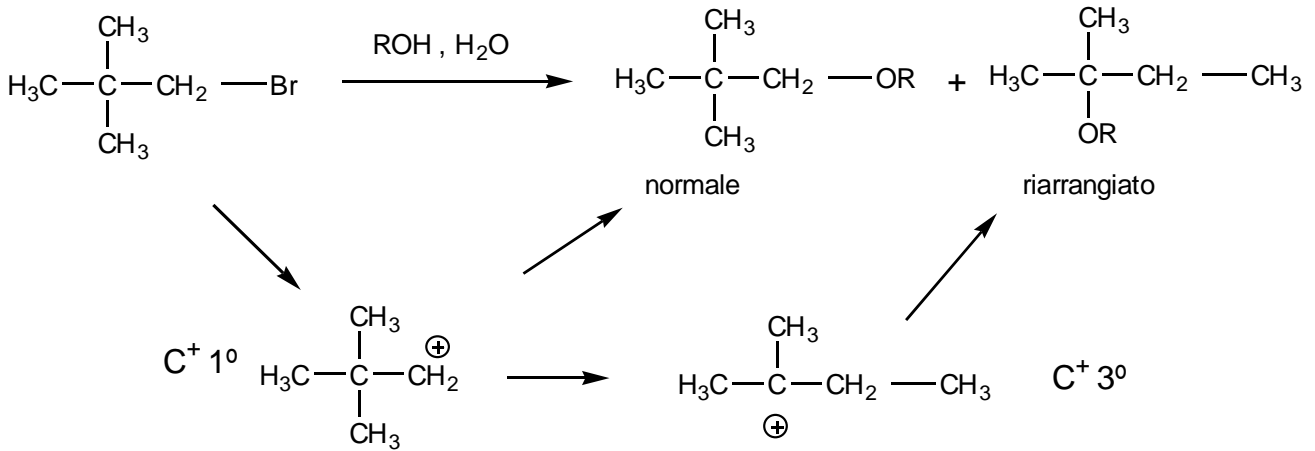
Lo stato di transizione di una reazione fortemente endotermica rifletterà la situazione energetica e strutturale dei prodotti in grado maggiore che non dei reagenti.

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° , 2° , 3° : 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.

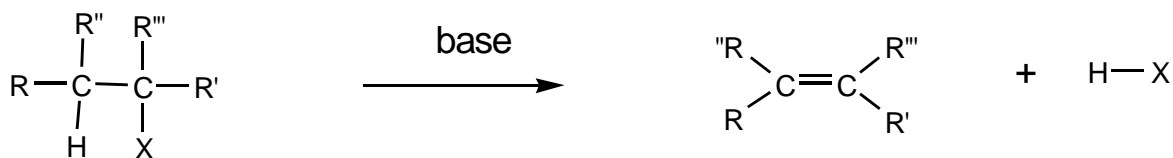
- **Effetto Solvente** : Notevole

(stabilizzazione o destabilizzazione dell'intermedio carbocationico)

- **Gruppo Uscente** : $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$ - come nella SN2

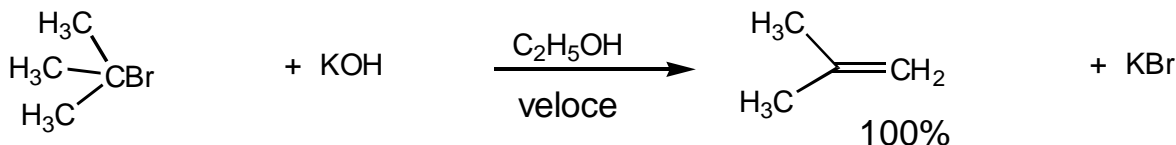
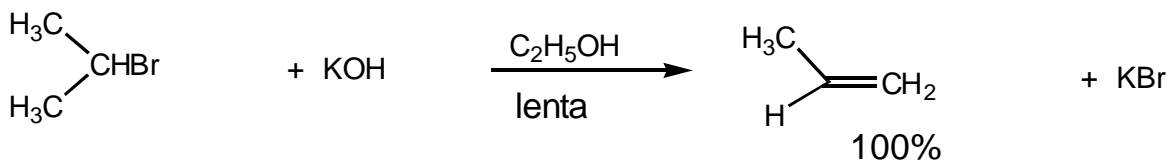
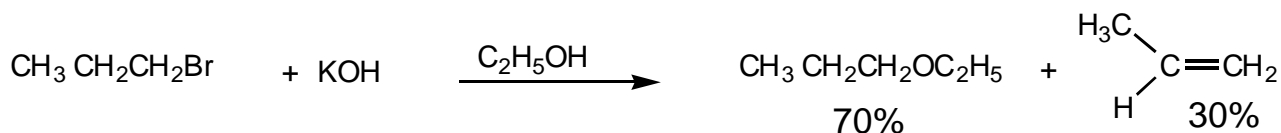
- **Nucleofilità** : essendo il Carbocatione molto "energetico" reagisce con qualsiasi Nucleofilo presente, *indipendentemente dalla diversa nucleofilità.*

REAZIONI di ELIMINAZIONE



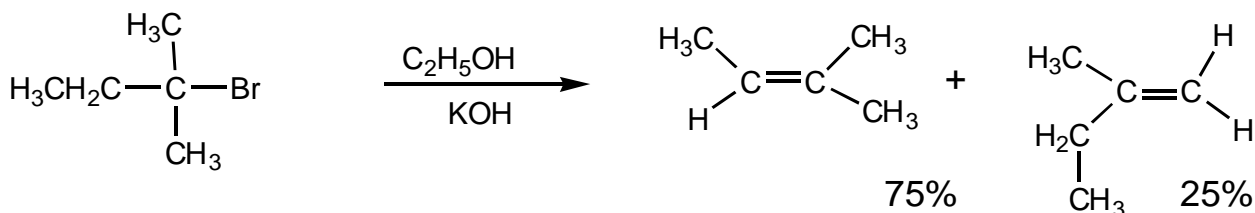
β eliminazione o 1, 2 eliminazione

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.



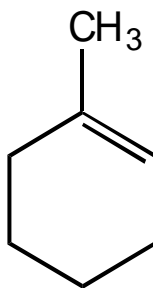
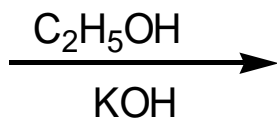
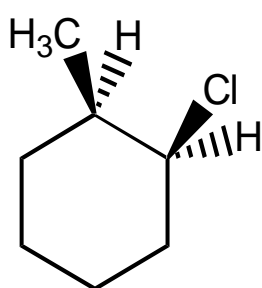
Regola di SAYTZEFF

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

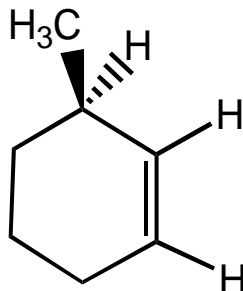
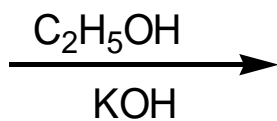
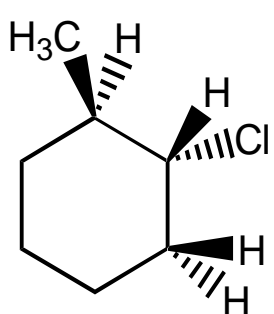


Lo stato di transizione riflette la stabilità dell'alchene finale (il più sostituito).

Il Meccanismo di Eliminazione Bimolecolare E₂



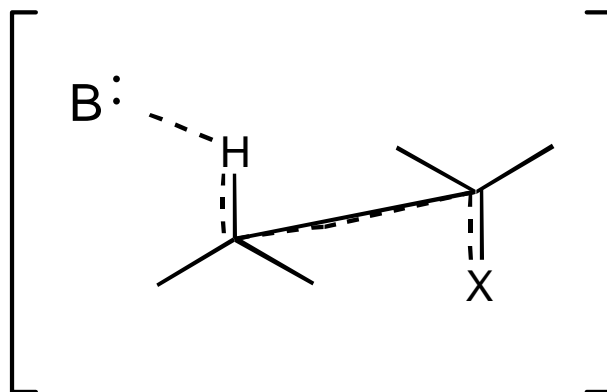
Alchene più
sostituito



Alchene meno
sostituito

Configurazione dello stato di transizione:

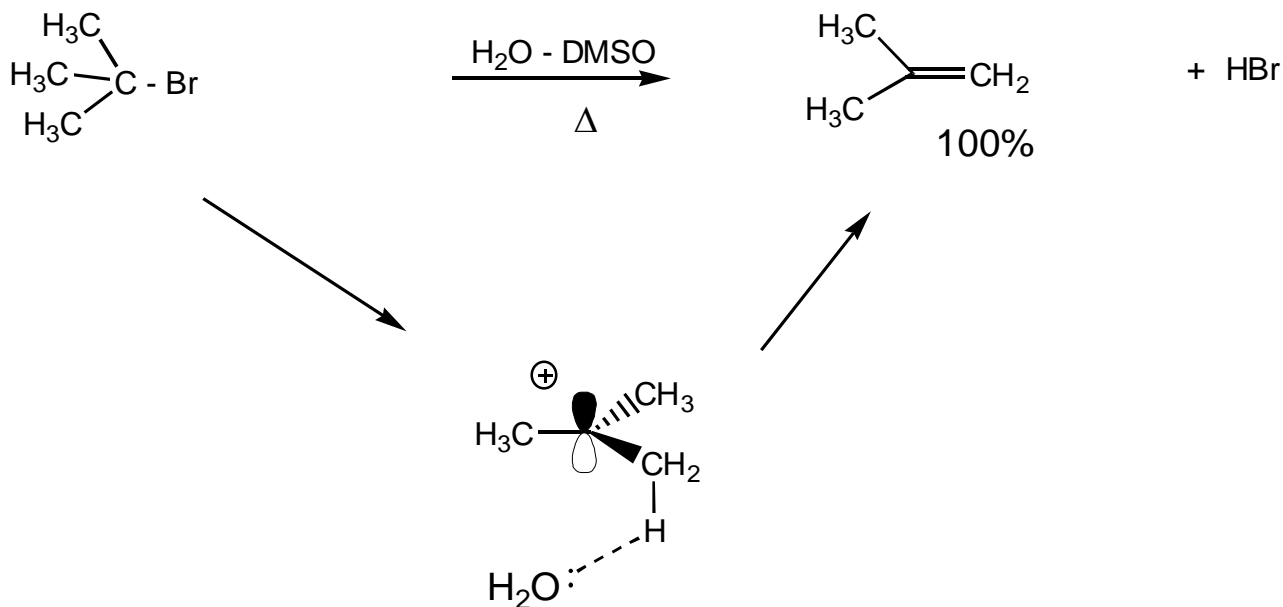
Trans Coplanare



Il Meccanismo monomolecolare E₁

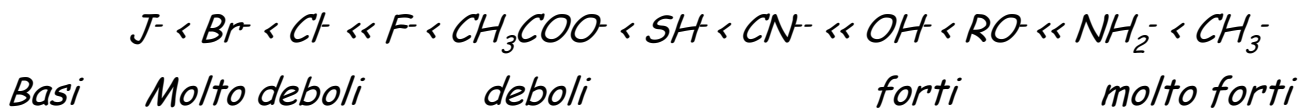
Con solvente fortemente ionizzante e scaldando si osserva :

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



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 ⁻	Aumento della velocità all'aumentare della nucleofilia	Aumento della velocità all'aumentare della basicità

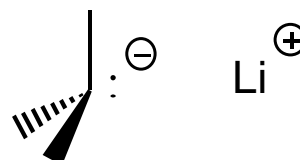
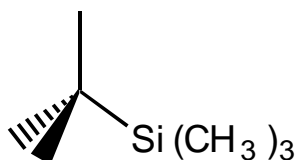
Composti Organometallici

Legame fra un Atomo di C ed un atomo Metallico

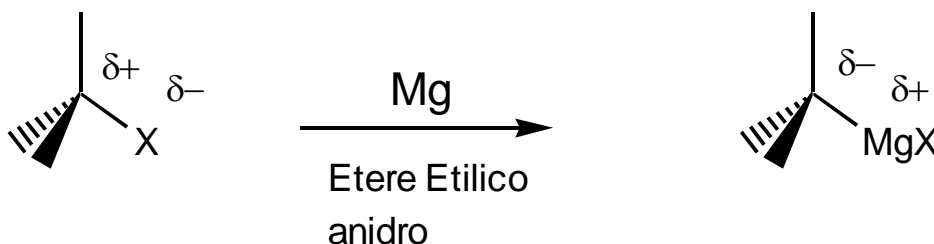
Tale legame può essere visto

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