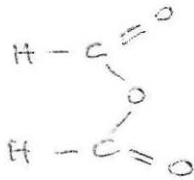
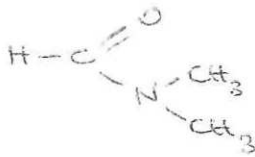


10. Si scrivano i seguenti composti in ordine di reattività decrescente verso le sostituzioni nucleofile aciliche.



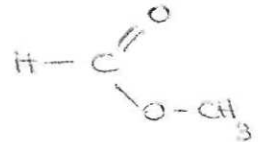
A



B



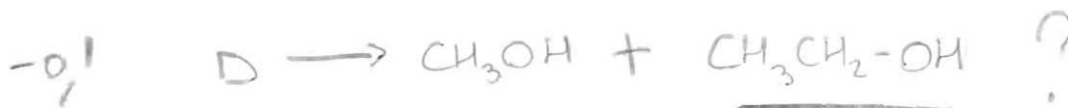
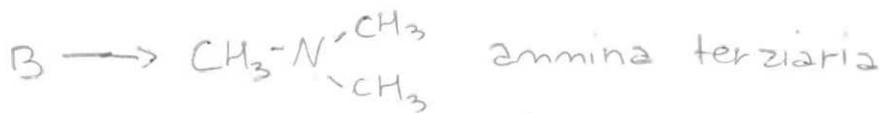
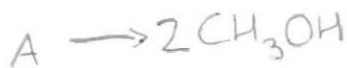
C



D

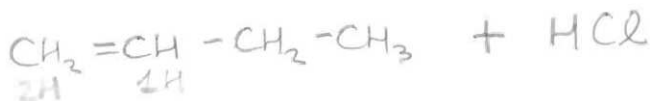
Scala di reattività: C > A > D > B.

Si indichino i prodotti che si formano da A, B, C e D per reazione con LiAlH_4



DOMANDE APERTE

1. Si spieghi il meccanismo dell'idroclorurazione dell'1-butene utilizzando anche un diagramma di reazione.



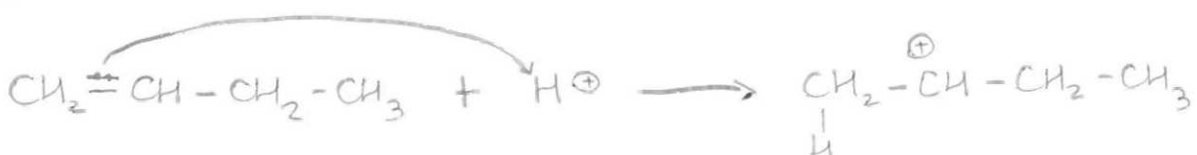
Meccanismo bistadio

HCl è un acido forte che si dissocia quindi ho H^+ e Cl^-

1° stadio

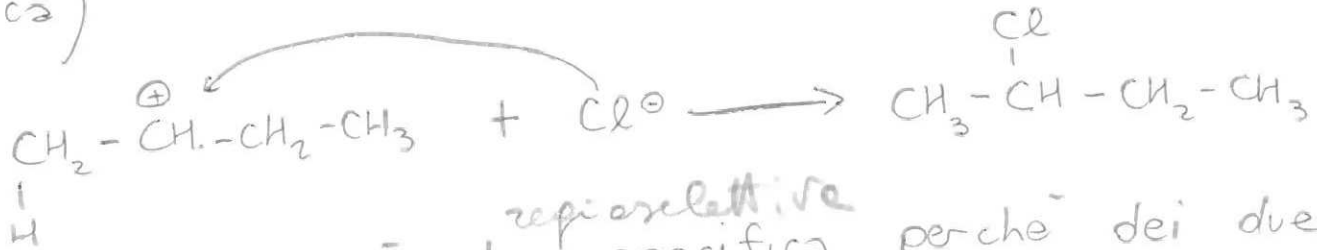
L' H^+ si va a legare al C con più H (meno sostituito) perché in questo modo forma un carbocatione più stabile (regola di Markovnikov)

È il doppietto π del doppio legame che opera da nucleofilo e attacca il protone (scissione eterolitica del legame π) e si forma così il carbocatione che è l'intermedio di reazione

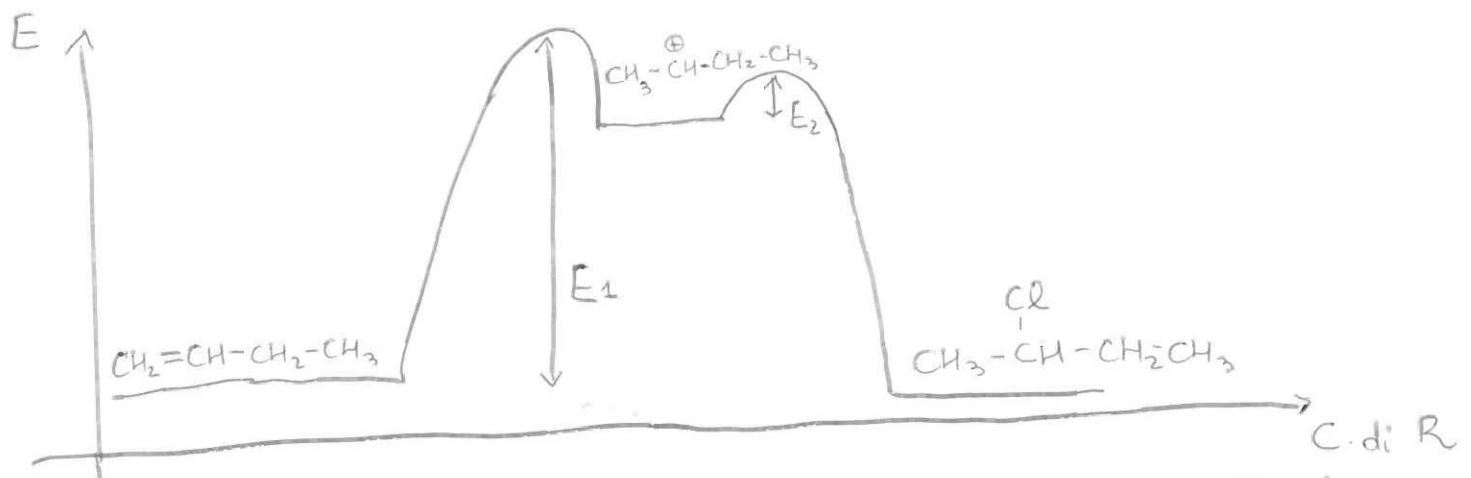


2° stadio

Il carbocatione è diventato il sito elettrofilo che viene attaccato da Cl^- che funge da nucleofilo. Il nucleofilo può attaccare sia da sopra che da sotto il piano quindi la reazione ~~è~~ non è stereospecifica).



La reazione è ^{regio elettiva} stereospecifica perché dei due isomeri di struttura se ne forma solo uno possibile.



Lo stadio lento determinante l'intera cinetica è il primo in quanto si passa da una specie neutra ad al carbocatione che è cationico. Se sono presenti altri nucleofili nell'ambiente di reazione questi reagiscono con il carbocatione.

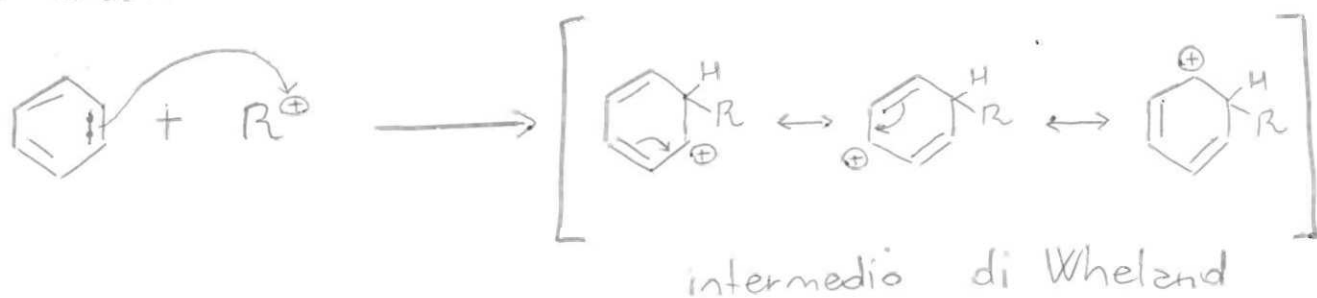
2. Si spieghi il meccanismo dell'alchilazione di Friedel-Crafts utilizzando anche il diagramma di reazione.
Quali sono i suoi limiti? Qual è la reazione alternativa solitamente proposta?

PRESTADIO



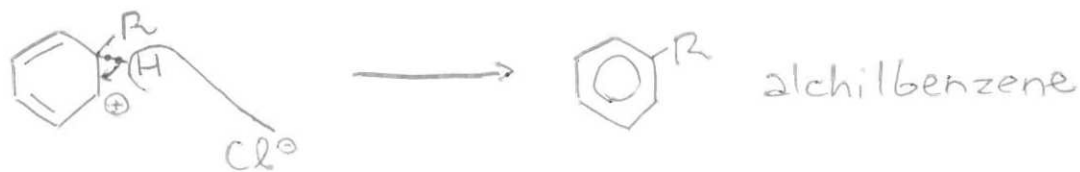
MECCANISMO BISTADIO

1° stadio

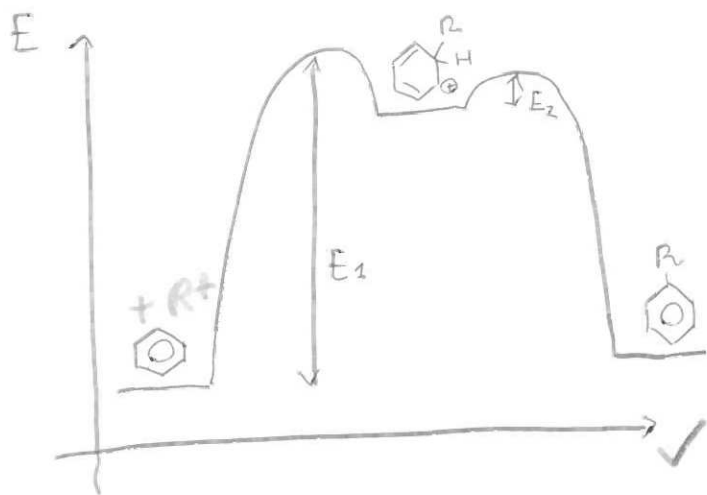


Il doppietto π del benzene funge da nucleofilo e attacca l'elettrofilo, legando l'elettrofilo si forma un carbocatione che però è stabilizzato per risonanza (intermedio di Wheland)

2° stadio



Pur essendo stabilizzato per risonanza l'intermedio non è aromatico. È per ristabilizzare l'aromaticità che si ha una sostituzione elettrofila aromatica. Infatti la base strappando l' $H^{\oplus}$ permette al doppietto π di ripiegarsi e di ricostituire quindi l'aromaticità tipica del benzene (è una risonanza molto forte che stabilizza un sacco)



Il primo stadio è lo stadio lento della reazione, determinante l'intera cinetica in quanto si viene a creare il carbocatione (intermedio di Wheland) che ~~non~~ non è aromatico e quindi è meno stabile.

Il limite dell'alchilazione è che nel pre-stadio ci possono essere delle trasposizioni e quindi si vengono a formare dei prodotti inattesi.

Inoltre l'alchilazione può dare polisostituzione infatti il prodotto che si viene a creare è più reattivo del benzene e ~~per~~ diventa il substrato preferito per la reazione dando così prodotti polisostituiti.

La reazione alternativa può essere l'alchilazione di Friedel Crafts la quale non dà né trasposizioni né polisostituzioni.

Per ottenere poi l'alchilbenzene basta operare una di riduzione di Clemmensen o una riduzione di Wolff-

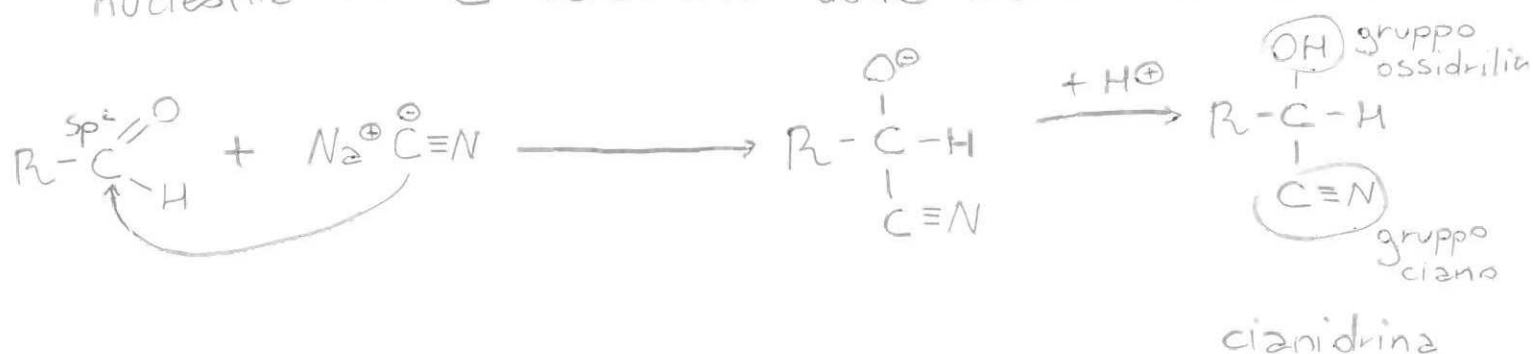
Kisher

↓ solo chetoni

↓ sia aldeidi che chetoni

3. Si descriva il meccanismo della reazione che porta alla sintesi delle cianidrine. Si discuta dell'influenza esercitata dagli effetti sterici ed elettronici.

La sintesi delle cianidrine è una reazione di addizione nucleofila al C carbonilico delle aldeidi o dei chetoni



Dal momento che il C carbonilico ibridizzato sp^2 è planare l'attacco da parte del nucleofilo può avvenire sia da sopra che da sotto il piano e si ottengono in questo modo la coppia di enantiomeri ~~Ra~~ con configurazione R ed S

La reazione è influenzata da fattori sterici.

Durante la reazione infatti il C passa da un'ibridizzazione sp^2 nei reagenti a un'ibridiz. sp^3 nei prodotti. Questo comporta un restringimento degli angoli di legame da 120° (sp^2) a $109,5^\circ$ (sp^3).

Se al C carbonilico sono legati dei gruppi molto voluminosi diventa un problema restringere gli angoli perché ci sarà ingombro sterico quindi la reazione è poco spostata verso destra.

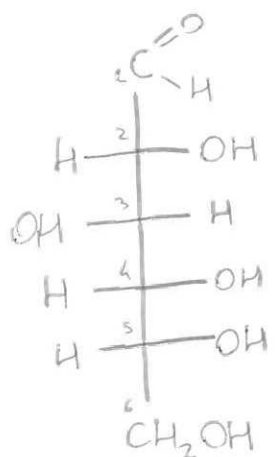
La reazione è anche influenzata da fattori elettronici.

La reattività del C carbonilico dipende infatti dalla parziale carica positiva che si viene a formare sul C dovuta alla polarizzazione del legame C-O

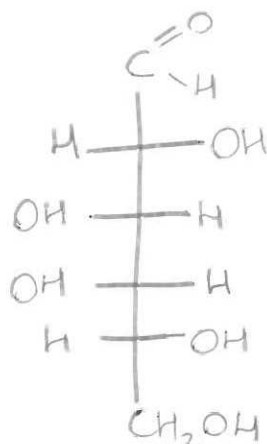
$$\left(\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{H} \right)$$

Se in catena sono legati dei gruppi elettron attrattori che drenano carica la lacuna elettronica presente nel C carbonilico diventa più grande quindi il C carbonilico sarà in miglior ~~che~~ sito elettrofilo e di conseguenza più reattivo

4. i. Si scrivano le formule di Fischer di D-glucosio e L-glucosio
 ii. Si scriva la formula di un epimero del D-glucosio. L'epimero può essere separato dal D-glucosio? Come?
 iii. Si descriva, utilizzando sia le formule di Fischer che le formule di Haworth, il fenomeno della mutarotazione del D-glucosio.
- 1  Quale strumento permette di seguire il fenomeno?
 Qual è la composizione della miscela all'equilibrio? Perché?

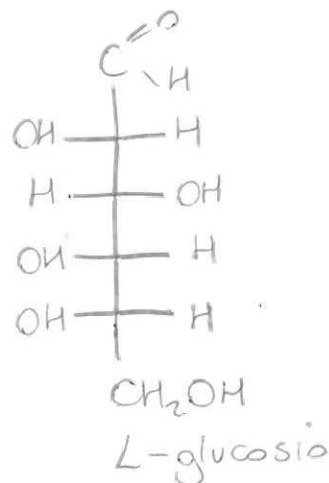


D-glucosio



epimero del D-glucosio (inversione di configurazione ad 1 C*)

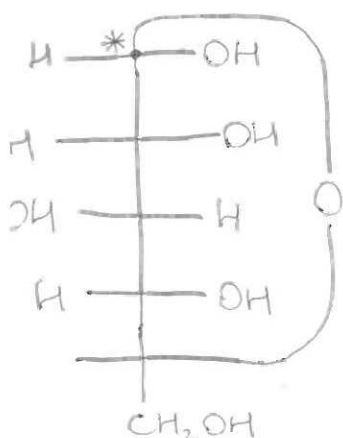
D-Galattosio



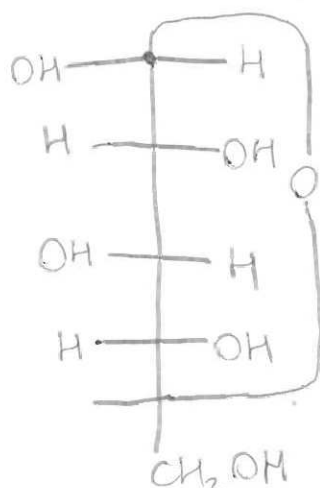
L-glucosio

L'epimero è in rapporto di ~~a~~ diastereoisomeria con il D-glucosio quindi può essere ~~e~~ separato per esempio per distillazione frazionata (diastereoisomeri hanno proprietà fisiche diverse)

Il D-glucosio se posto in posto ciclizza formando un emiacetale. Si forma in questo modo un nuovo centro chirale (C anomero *)



anomero α



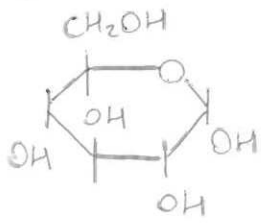
anomero β

essendo un centro chirale si possono formare due configurazioni una con l'OH a destra (anomero α) e una con l'OH a sinistra (anomero β)

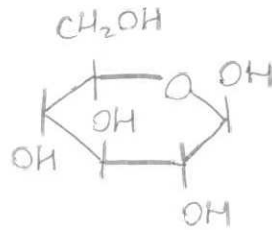
Attraverso il fenomeno della mutarotazione è possibile l'interconversione tra un anomero e l'altro, interconversione

che passa per la forma aperta della molecola

Le formule di Haworth ~~de~~ rispettano meglio le lunghezze di legame



anomero α



anomero β

La composizione della miscela all'equilibrio è 36% anomero α e 64% anomero β in quanto l'anomero β è più stabile perché vi è meno ingombro sterico tra i gruppi OH

forme e note