

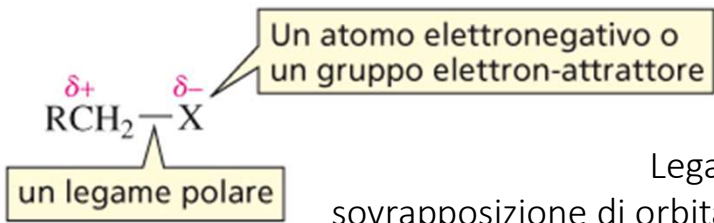
ALOGENURI ALCHILICI

Argomenti trattati:

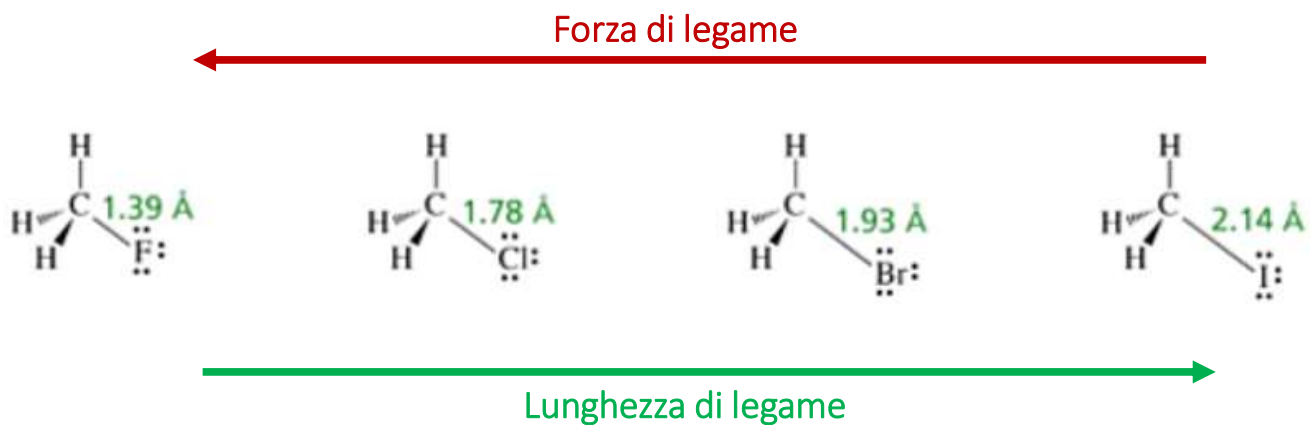
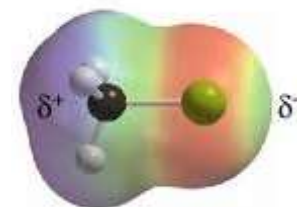
Alogenuri alchilici: struttura, proprietà, nomenclatura

Reattività degli alogenuri alchilici: la reazione di sostituzione nucleofila (S_N2)

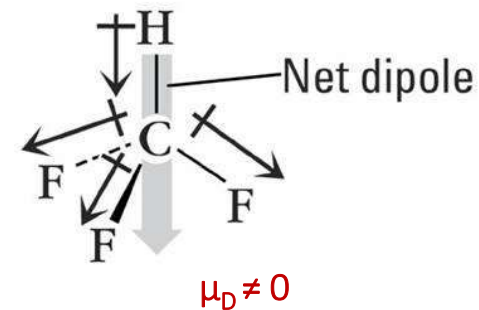
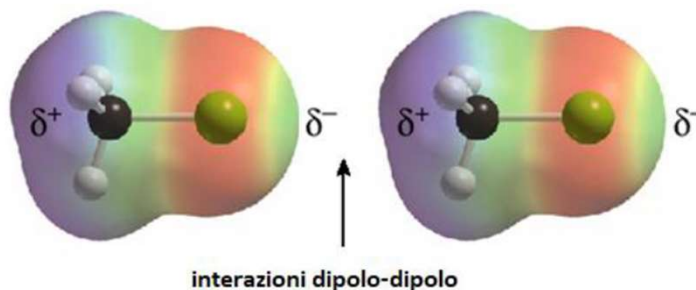
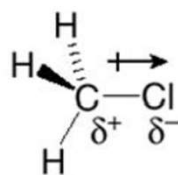
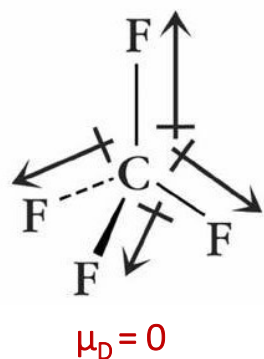
Bruice: cap. 8 (paragrafi 1-2)



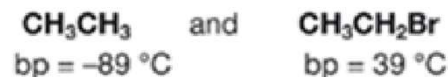
Legame **C-X polarizzato**
 sovrapposizione di orbitale sp^3 del C con orbitale p dell'alogeno



Proprietà chimico-fisiche



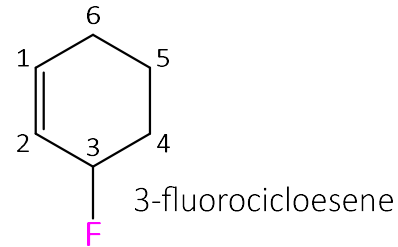
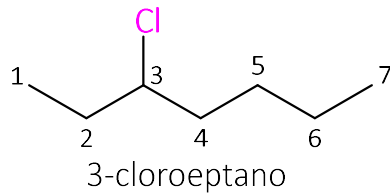
- ✓ Legame C-X polarizzato favorisce interazioni dipolo-dipolo. Alogenuri alchilici possono avere $\mu_D \neq 0$
- ✓ Il momento di dipolo è responsabile della reattività degli alogenuri alchilici
- ✓ Le interazioni dipolo-dipolo sono responsabili dei punti di ebollizione e fusione più alti per gli alogenuri alchilici rispetto agli alcani di uguale lunghezza (che aumentano all'aumentare delle dimensioni della molecola)



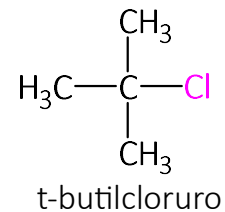
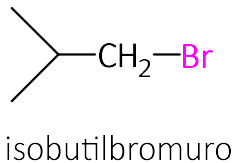
- ✓ Non sono solubili in H_2O

Nomenclatura IUPAC

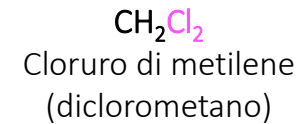
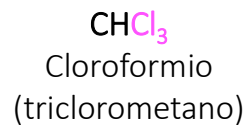
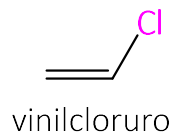
- ✓ Nella nomenclatura IUPAC l'alogeno viene considerato come sostituito del corrispondente idrocarburo



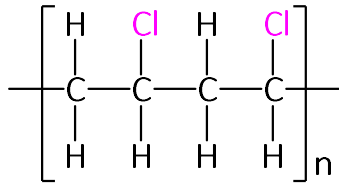
- ✓ Nella nomenclatura comune l'alogenuro alchilico è considerato un sale tra l'alogeno e il radicale alchilico



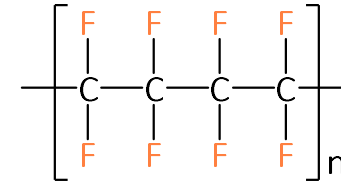
- ✓ Esistono poi nomi comuni per alogenuri semplici, di importanza industriale o di uso comune



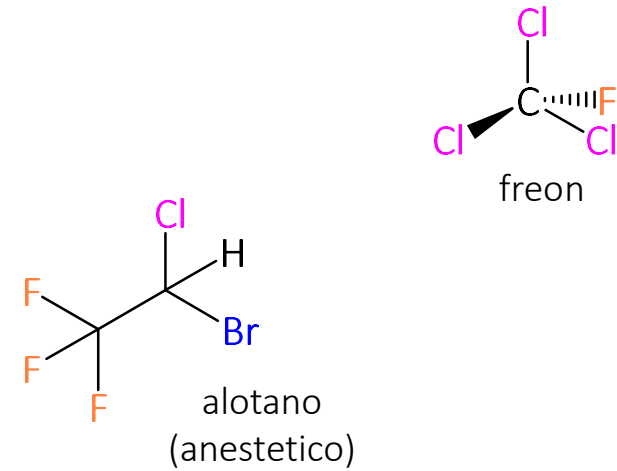
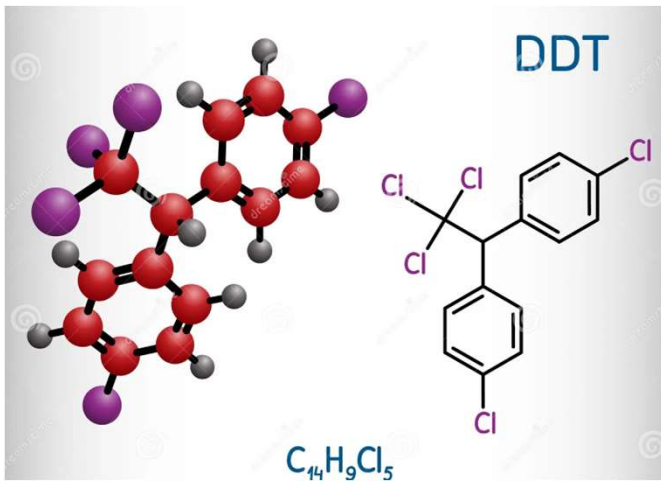
Alcuni alogenuri alchilici 'famosi'



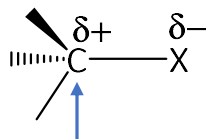
Poli-vinilcloruro



teflon



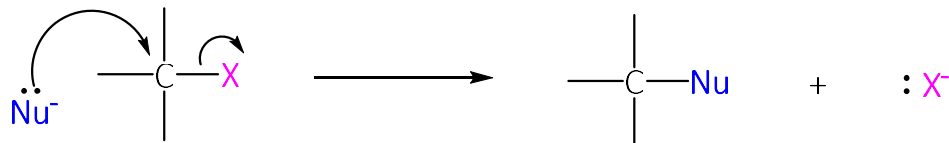
REATTIVITÀ DEGLI ALOGENURI ALCHILICI



centro elettron-povero
C elettrofilo

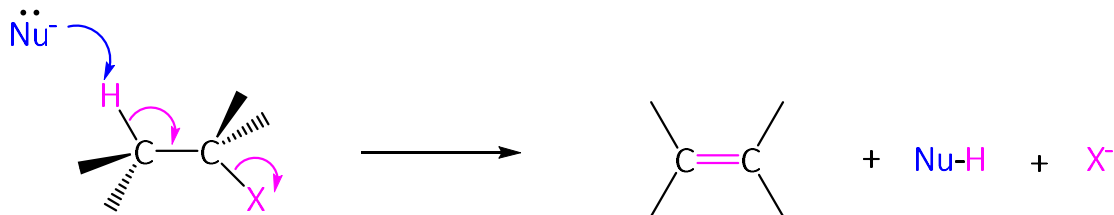
La presenza di un legame C-X molto polarizzato crea sul C un **centro elettrofilo** capace di reagire con specie nucleofile (che possono cedere una coppia di elettroni per formare un nuovo legame covalente con il C)

Reagiscono con **NUCLEOFILI** in reazioni di **SOSTITUZIONE**

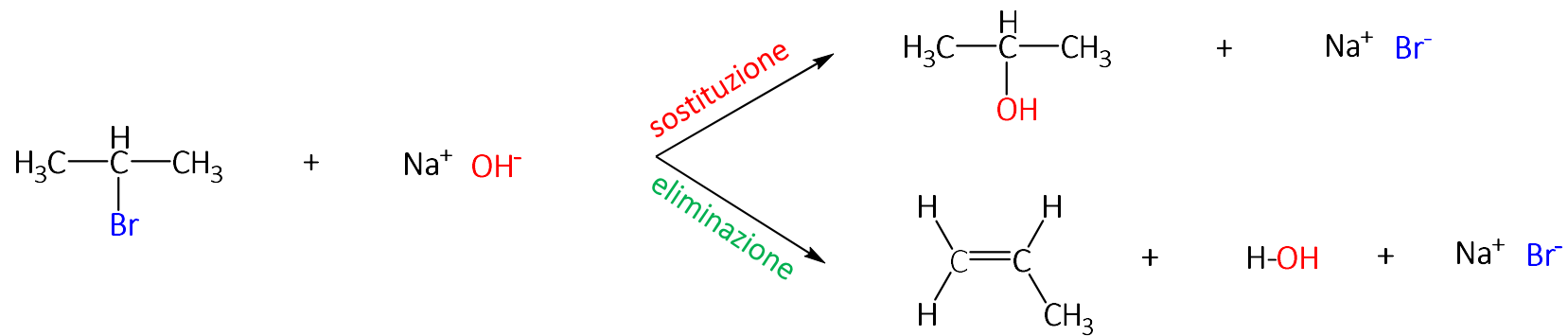


La coppia di elettroni viene utilizzata per formare un nuovo legame covalente con un atomo diverso da H

Reagiscono con **BASI** in reazioni di **ELIMINAZIONE**



La coppia di elettroni viene ceduta a un protone (H)



Sostituzione ed eliminazione sono reazioni competitive per gli alogenuri alchilici, spesso si ottengono entrambi i prodotti. Per favorire uno dei due prodotti è necessario conoscere i MECCANISMI di entrambe le reazioni!

Cosa si intende per MECCANISMO di una reazione?

Quali legami si rompono?

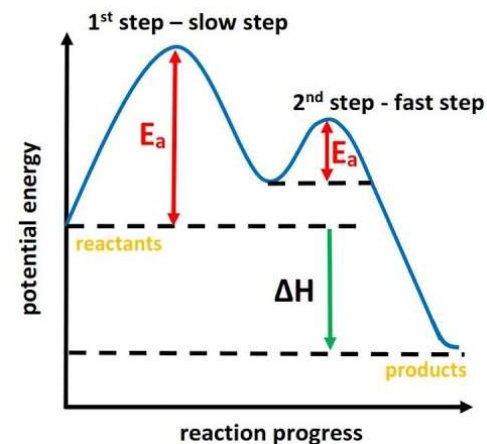
Quali si formano?

Come si stabilisce il meccanismo di una reazione?

Lo stadio lento di una reazione a più stadi è quello che influenza la velocità del processo

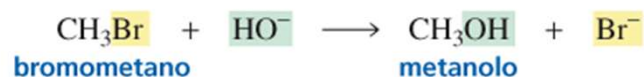
Individuare le specie coinvolte nello stadio lento permette di ipotizzare il meccanismo della reazione

Si può fare uno studio cinetico variando la concentrazione dei reagenti e verificando come questo si riflette sulla velocità



Sostituzione nucleofila bimolecolare (S_N2)

nucleofila
↑
S_N2
↓
bimolecolare
↓
sostituzione



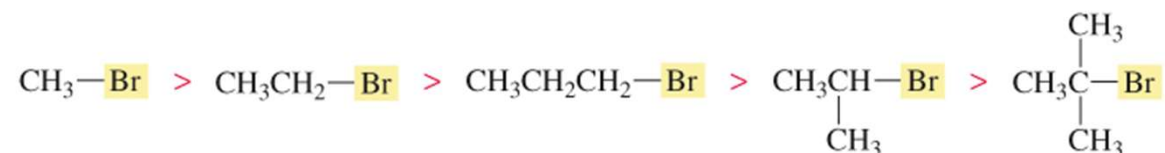
$$v = k [\text{alogenuro}] [\text{nucleofilo}]$$

Entrambe le molecole sono coinvolte nel passaggio che determina la velocità di reazione

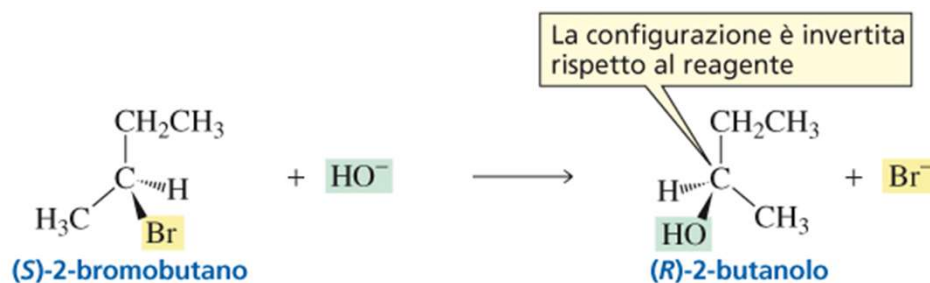
K= costante di velocità

Evidenze sperimentali

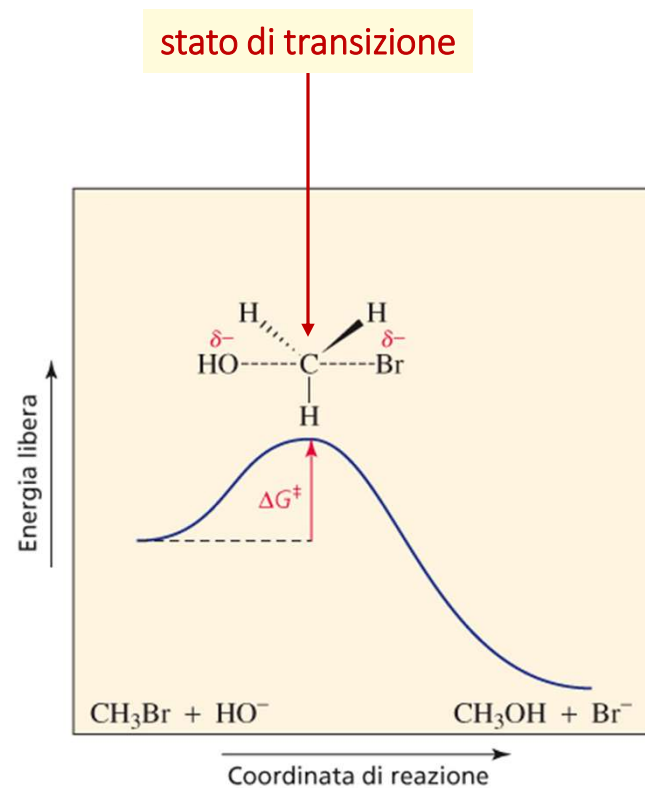
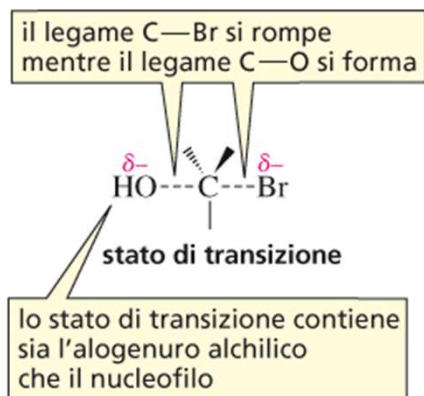
1. La velocità di reazione dipende dalla concentrazione dell'alogenuro e del nucleofilo
2. La velocità diminuisce all'aumentare delle dimensioni del residuo alchilico



3. Se l'alogeno è legato ad uno stereocentro (stereoisomero puro) si ottiene un solo stereoisomero a **CONFIGURAZIONE INVERTITA**

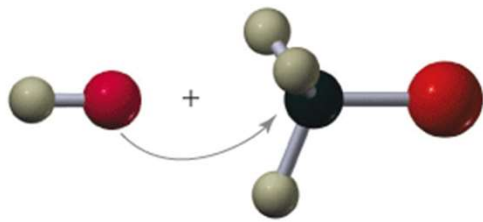


Unico stadio di reazione che passa attraverso uno **STATO DI TRANSIZIONE**

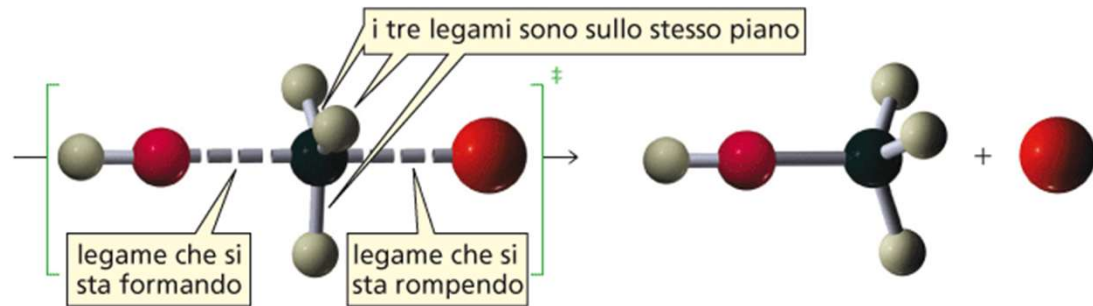


Il nucleofilo attacca il carbonio dal lato opposto rispetto all'alogeno, quindi INGOMBRO STERICO dei sostituenti al C renderà più difficile attacco nucleofilo

Inversione di configurazione

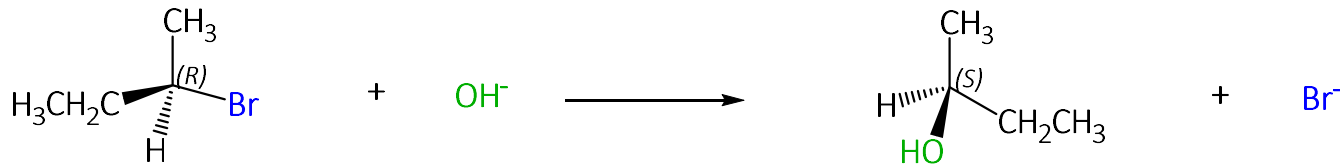


Man mano che il nucleofilo si avvicina dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente, i legami C—H cominciano ad allontanarsi dal nucleofilo e dalla sua coppia di elettroni che sta formando il legame.



Nello stato di transizione, i legami C—H si trovano tutti su uno stesso piano e il carbonio è pentacoordinato (legami completi con tre atomi e parziali con altri due) anzichè tetraedrico

I legami C—H continuano a muoversi nella stessa direzione. L'atomo di carbonio si troverà nuovamente nella sua geometria tetraedrica quando il legame tra atomo di carbonio e il nucleofilo è completamente formato, mentre quello tra atomo di carbonio e bromo è completamente rotto.



a. Gruppo uscente ← FATTORI CHE INFLUENZANO LE REAZIONI S_N2 → b. Nucleofilo

a. Gruppo uscente **MINORE È LA BASICITÀ DI UN GRUPPO MAGGIORE È LA SUA CAPACITÀ DI FUNZIONARE COME GRUPPO USCENTE**

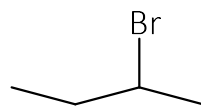
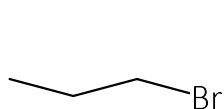
	<u>velocità relativa della reazione</u>	<u>valori di pK_a per HX</u>
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{I} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{I}^-$	30000	-10
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Br}^-$	10000	-9
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$	200	-7
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{F} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{F}^-$	1	3.2

forza dell'acido

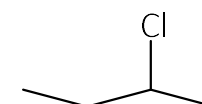
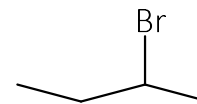
I⁻ è una base più debole di F⁻

è più facile rompere legame C-X

Reattività degli alogenuri alla S_N2



Quale sarà più reattivo?

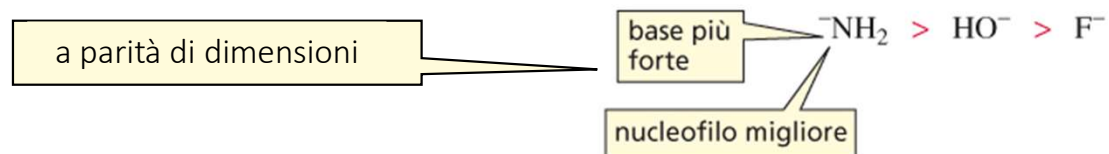


b. Nucleofilo

Basicità: capacità di mettere in condivisione un doppietto di elettroni con un protone

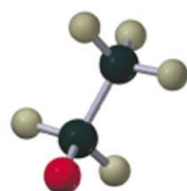
Nucleofilità: abilità di un composto di attaccare un atomo carente di elettroni

forza relativa delle basi e nucleofilità relativa

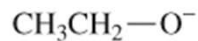


Specie cariche - base più forte, migliore nucleofilo		Specie neutre base più debole, peggiore nucleofilo
HO^-	>	H_2O
CH_3O^-	>	CH_3OH
NH_2^-	>	NH_3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}^-$	>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

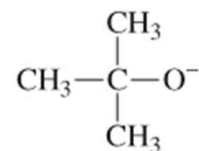
Nucleofilo ingombrato non può avvicinarsi a un atomo di carbonio agevolmente quanto un nucleofilo non ingombrato



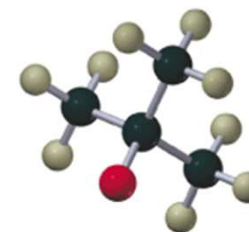
ione etossido



ione etossido
nucleofilo migliore



ione *terz*-butossido
base più forte



ione *terz*-butossido