

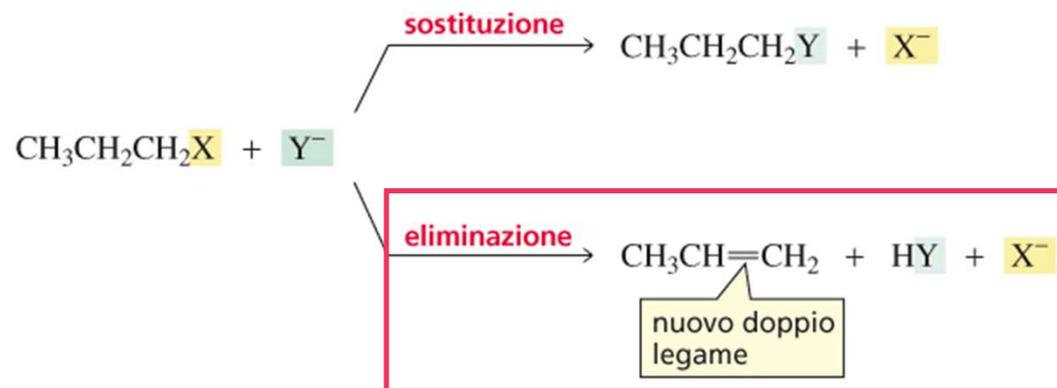
# ALOGENURI ALCHILICI

## *REAZIONI DI ELIMINAZIONE*

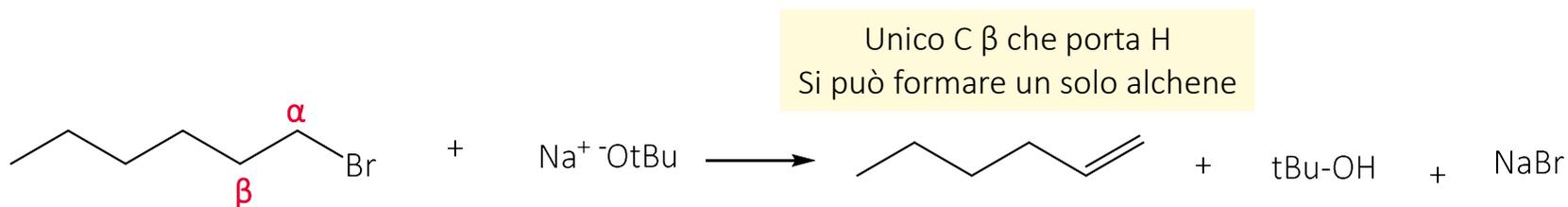
Argomenti trattati:

reazioni di eliminazione mono- e bimolecolari; regioselettività e stereoselettività delle reazioni di eliminazione; reattività relativa degli alogenuri alchilici nelle reazioni di eliminazione; competizione tra sostituzione e eliminazione

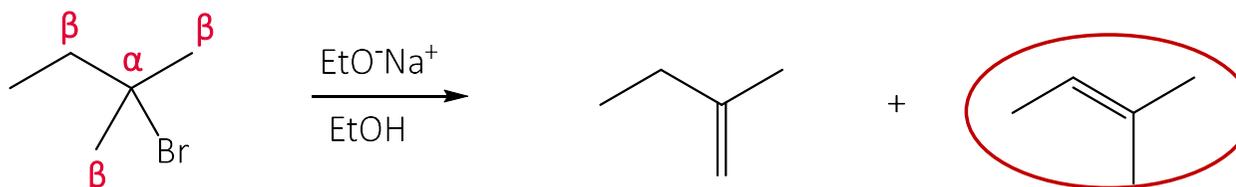
Bruice: cap.8 (paragrafi 7-12)



- ✓ Rimozione del gruppo uscente
- ✓ Rimozione di H<sup>+</sup> da C adiacente (β)
- ✓ Formazione di un doppio legame

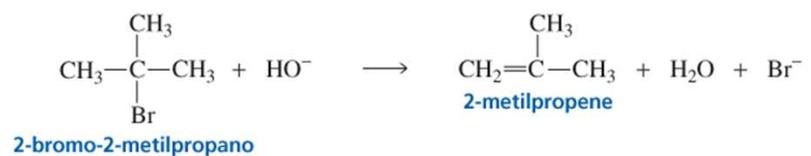


Ci sono più C β, ognuno che porta H  
 Si possono formare due alcheni



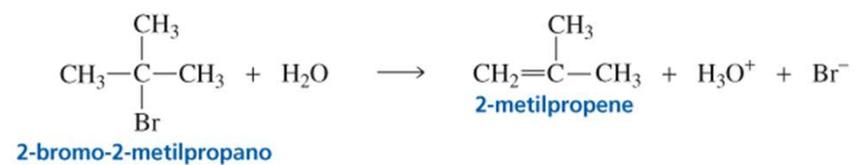
Il prodotto principale è l'alchene più sostituito  
 regola di Zaitsev

### Reazione E2



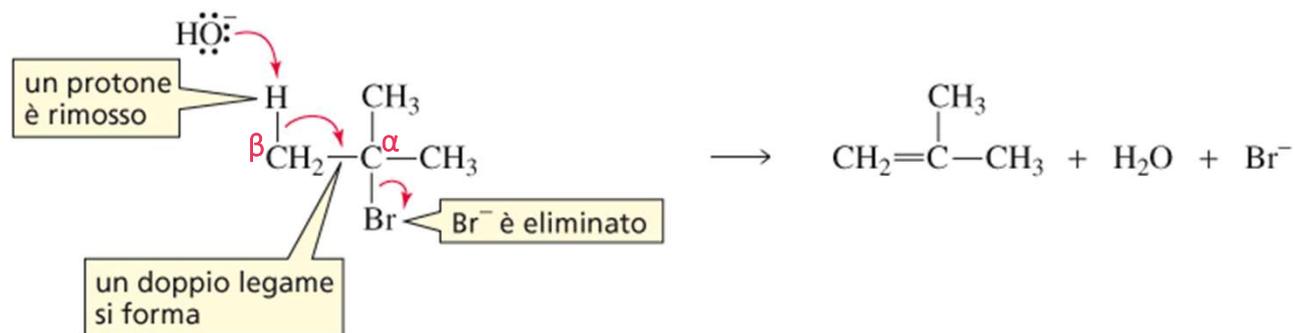
$$v = k [\text{alogenuro alchilico}] [\text{base}]$$

### Reazione E1



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

## Meccanismo reazione E2



- ✓ la base rimuove  $\text{H}^+$  in posizione  $\beta$
- ✓ gli elettroni del legame che si sta rompendo si spostano verso il C legato a X
- ✓ l'alogeno si stacca portandosi gli elettroni di legame

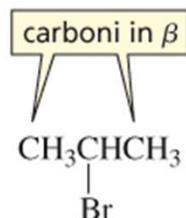


si è formato un **LEGAME  $\pi$**  tra i 2 atomi di C

Il trasferimento di un protone alla base, la formazione del doppio legame carbonio-carbonio e l'espulsione dello ione bromuro avvengono simultaneamente; cioè, tutti gli stadi di formazione e rottura di legami sono contemporanei (**meccanismo concertato**)

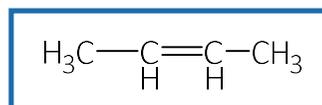
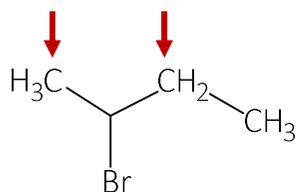
**ALOGENURI ALCHILICI PRIMARI, SECONDARI E TERZIARI POSSONO ESSERE SOGGETTI A REAZIONI E2  
PIÙ FORTE È LA BASE, MAGGIORE È LA PROBABILITÀ CHE SI ABBA UN MECCANISMO E2**

i 2 carboni in posizione  $\beta$  sono  
**IDENTICI**

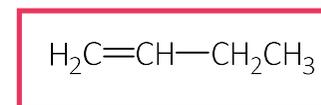


si ottiene un **UNICO** prodotto

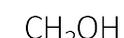
*Cosa succede se i 2 C in posizione  $\beta$  sono diversi (strutturalmente)?*



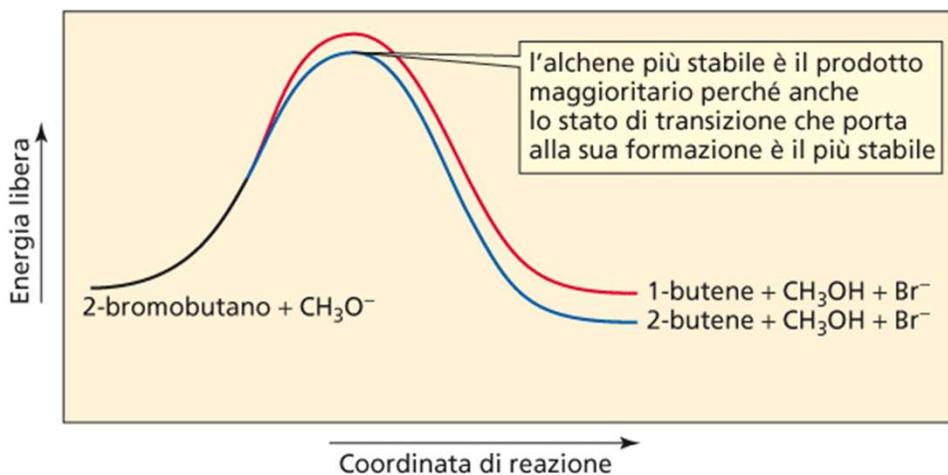
80%



20%



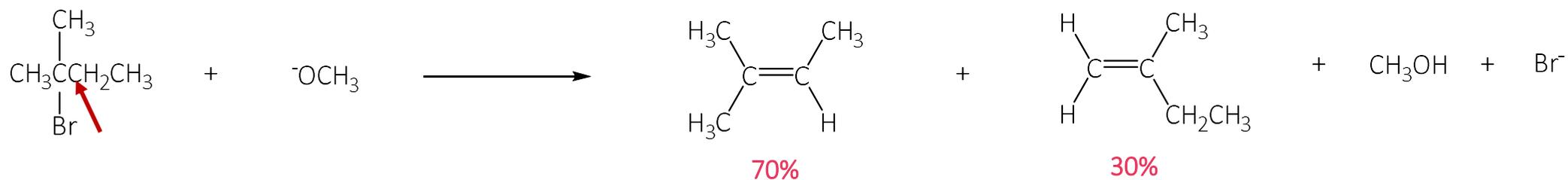
reazione E2



Si ottiene una miscela composta di 2 ISOMERI COSTITUZIONALI in % differenti



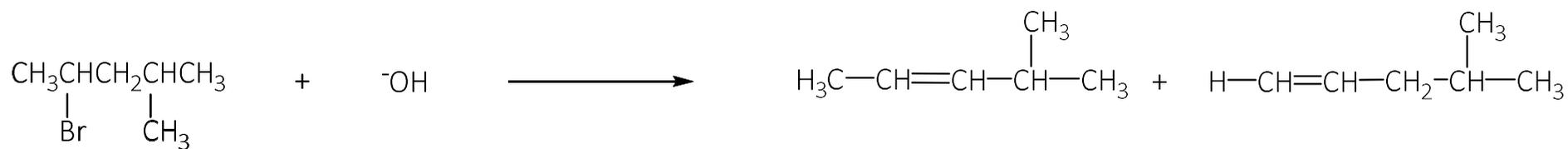
Le reazioni di eliminazione sono **REGIOSELETTIVE**



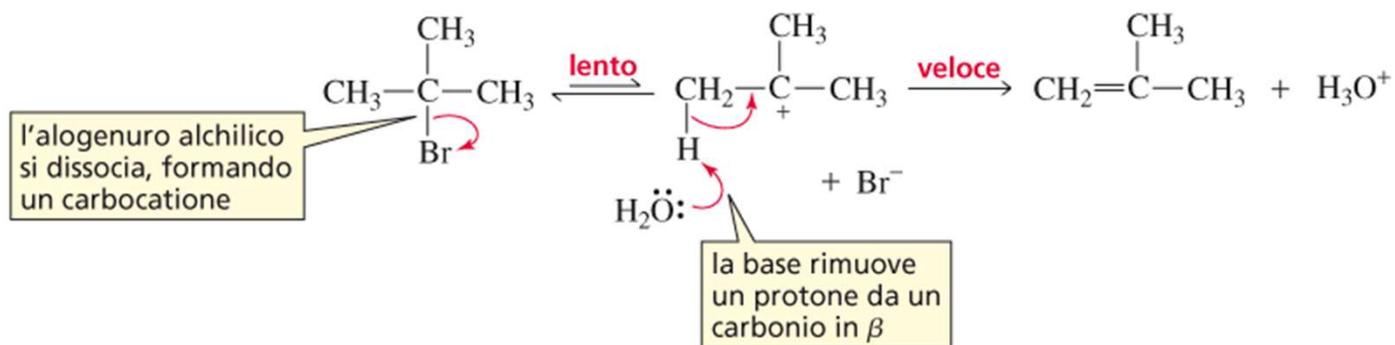
Il prodotto FAVORITO è l'ALCHENE PIÙ SOSTITUITO

*l'alchene più sostituito si ottiene per rimozione di H<sup>+</sup> dal carbonio in β che ha MENO idrogeni*

**Esempio**



## Meccanismo reazione E1



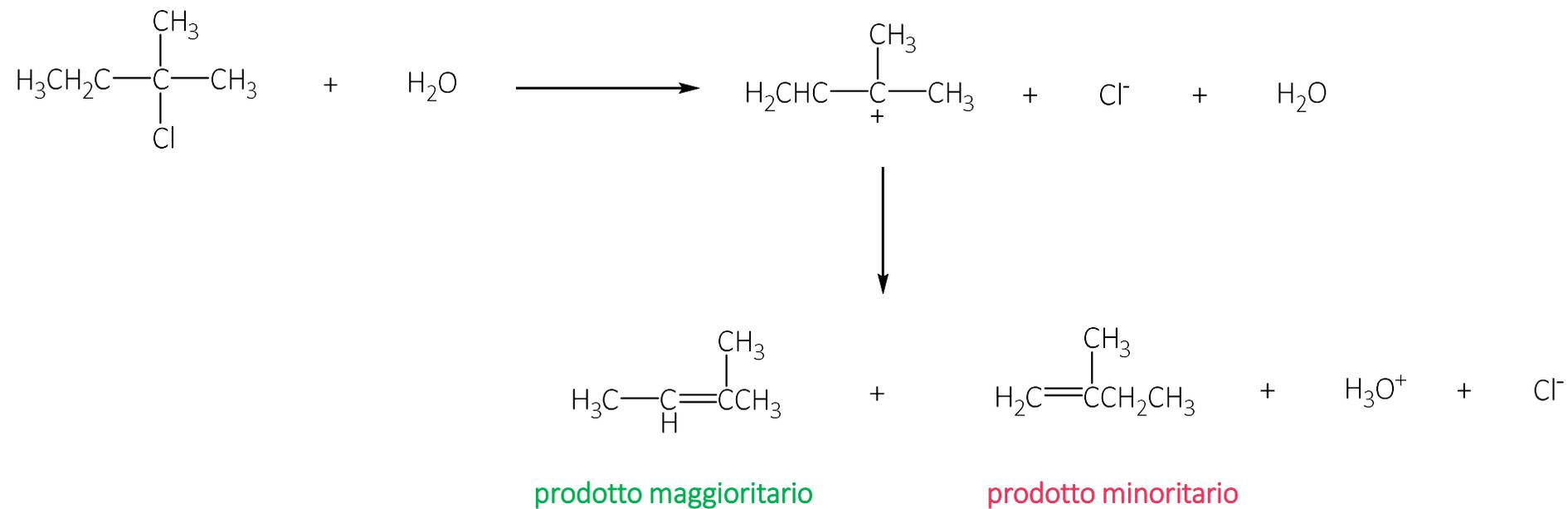
- ✓ l'alogenuro alchilico si dissocia formando carbocatione
- ✓ La base forma il prodotto di eliminazione rimuovendo  $\text{H}^+$  in posizione  $\beta$



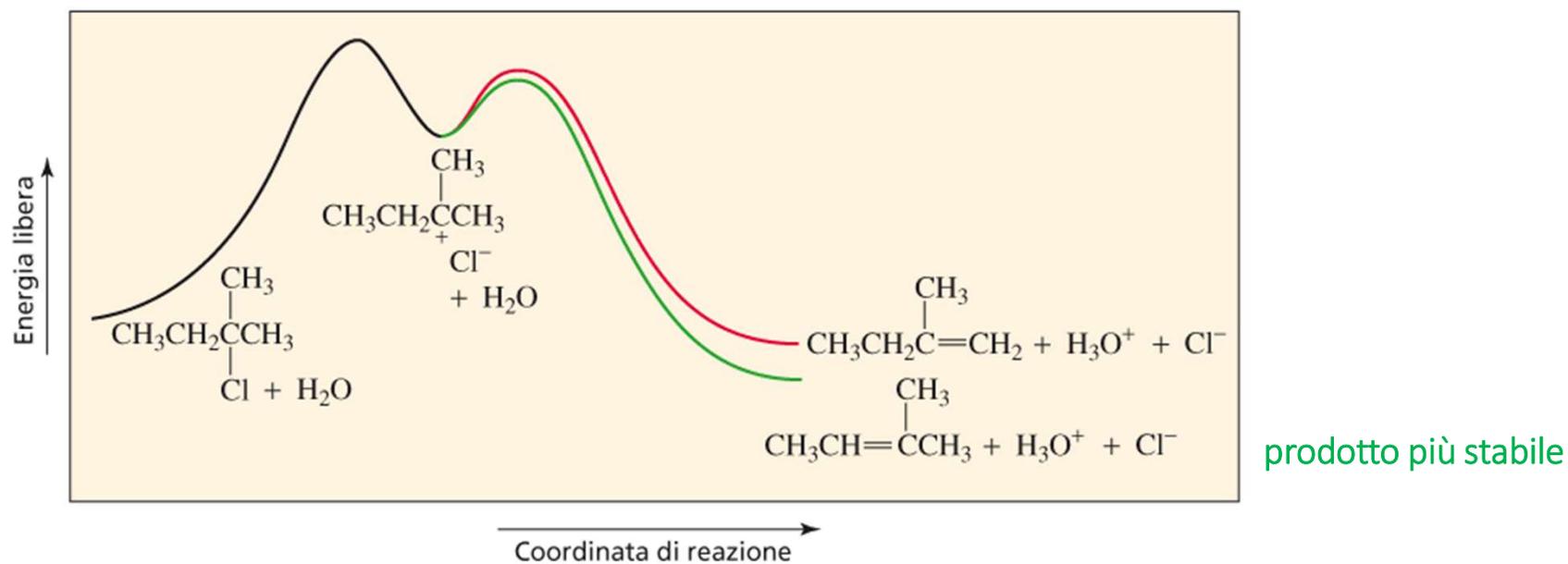
La velocità dipende da quanto facilmente si stacca il gruppo uscente e quanto facilmente si forma il carbocatione

SOLO ALOGENURI TERZIARI POSSONO ESSERE SOGGETTI A REAZIONI E1

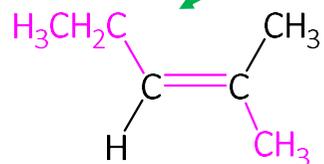
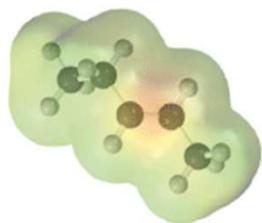
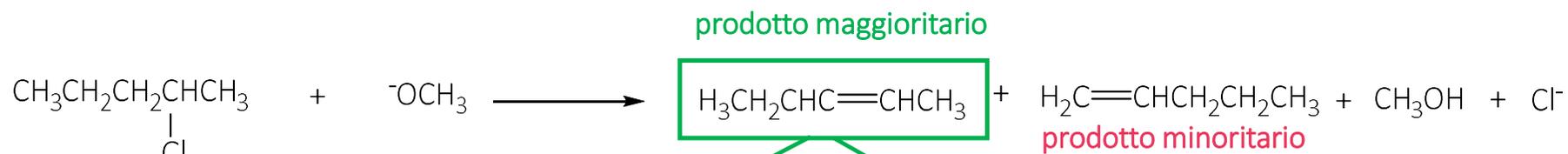
Cosa succede se la reazione di eliminazione procede con meccanismo E1?



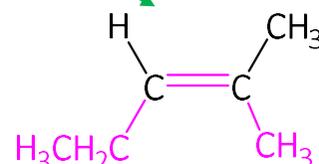
Il prodotto maggioritario è l'ALCHENE PIÙ STABILE



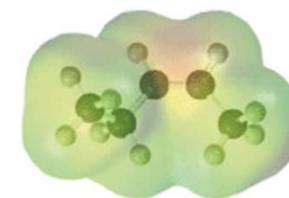
La maggiore sostituzione del 2-metil-2-butene impartisce maggiore stabilità allo stato di transizione da cui deriva



*E*-2-pentene



*Z*-2-pentene



TENSIONE STERICA

Il prodotto maggioritario ha 2 STEREOISOMERI  
Isomero *E*- favorito rispetto a *Z*-

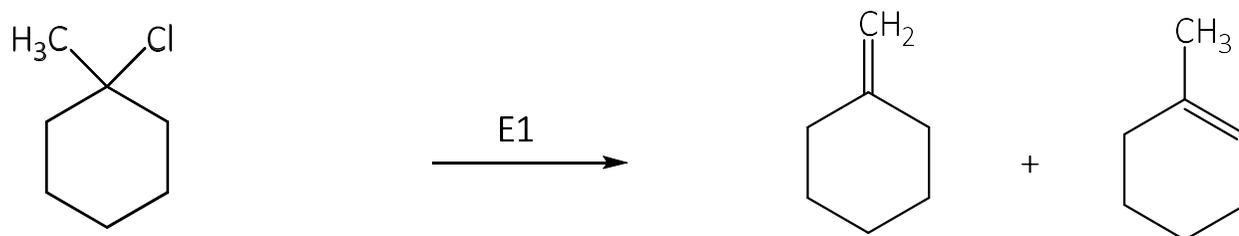
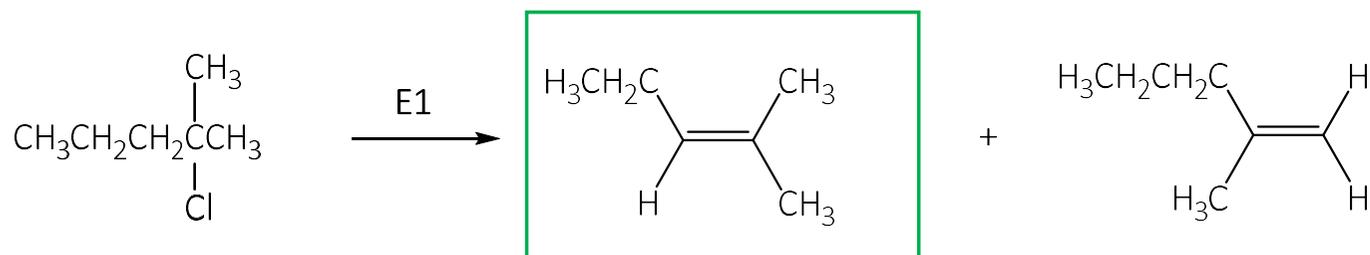


Le reazioni di eliminazione sono **STEREOSELETTIVE**

le reazioni che procedono con meccanismo E1 sono stereoselettive oltre che regioselettive

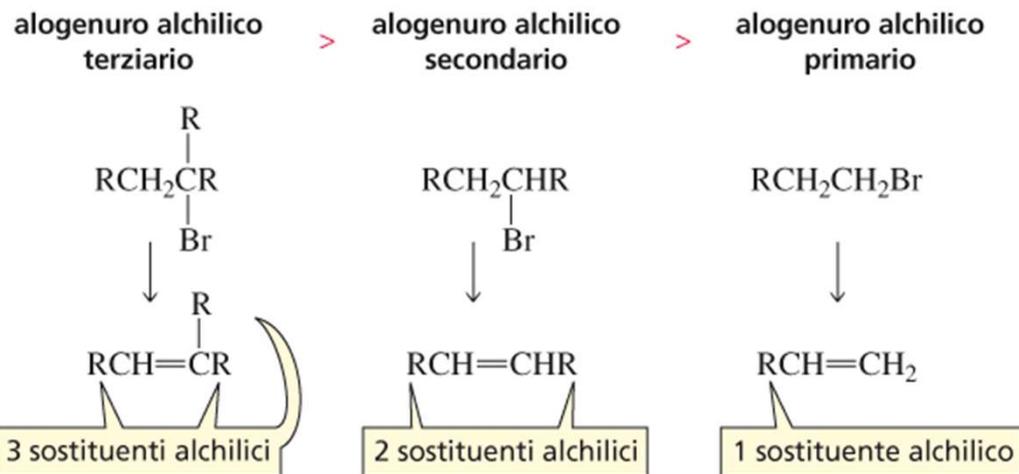
*Esempio*

Qual è il prodotto maggioritario che si forma quando il seguente prodotto subisce una reazione di eliminazione



Tutti gli alogenuri alchilici possono subire reazioni di eliminazione E2 (solo i terziari danno E1)

### Reattività relativa in una reazione di eliminazione E2



gli alogenuri terziari sono più reattivi perchè formano l'alchene più sostituito

### reattività relativa degli alogenuri alchilici in una reazione E2 e E1

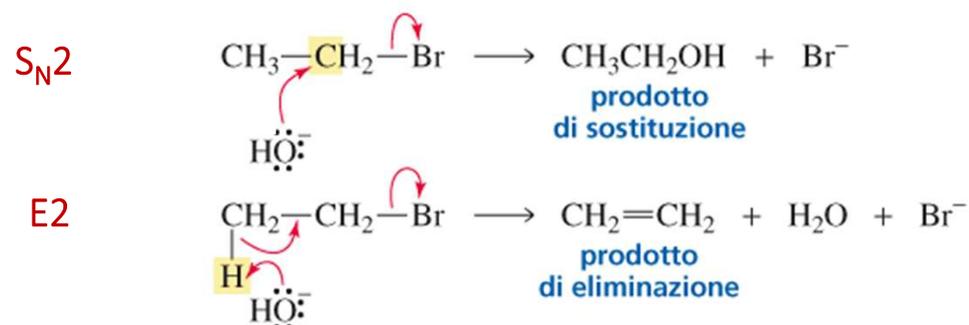


**TABELLA 7.6** Sommario dei confronti tra le reazioni E1 e E2 degli alogenuri alchilici

Alogenuro alchilico	E1	E2
Primario RCH <sub>2</sub> X	La E1 non avviene. I carbocationi primari sono così instabili da non formarsi mai in soluzione	La E2 è favorita
Secondario R <sub>2</sub> CHX	Reazione principale con basi deboli come H <sub>2</sub> O e ROH	Reazione principale con basi forti come HO <sup>-</sup> e RO <sup>-</sup>
Terziario R <sub>3</sub> CX	Reazione principale con basi deboli come H <sub>2</sub> O e ROH	Reazione principale con basi forti come HO <sup>-</sup> e RO <sup>-</sup>

## Condizioni S<sub>N</sub>2/E2

Le reazioni S<sub>N</sub>2/E2 sono in competizione



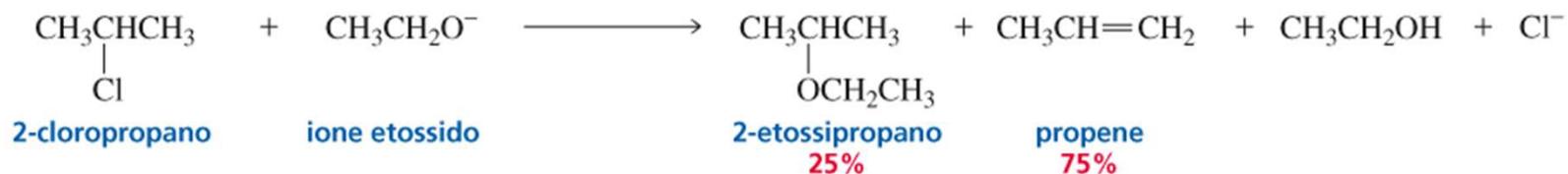
alogenuri primari



La posizione α è priva di ostacoli quindi più reattiva verso S<sub>N</sub>2

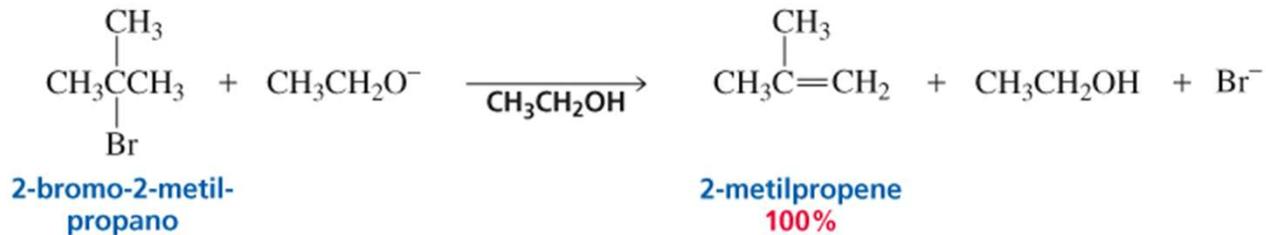
Con alogenuri primari la reazione di sostituzione vince la competizione

## alogenuri secondari



Alogenuro secondario reagisce più lentamente in  $S_N2$  (rispetto a alogenuro primario) e più velocemente in E2

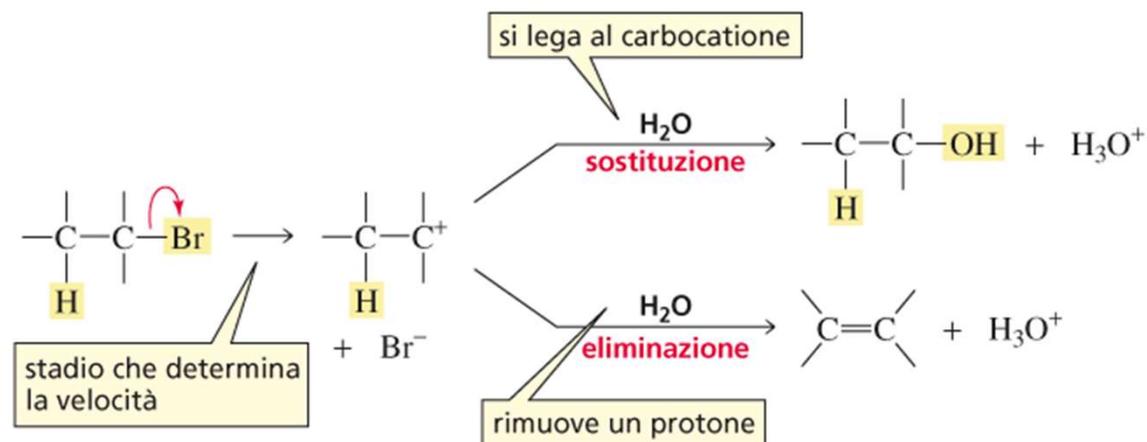
## alogenuri terziari



Alogenuro terziario NON reagisce in  $S_N2$  quindi si forma solo prodotto di eliminazione E2

Reazione $S_N2$ :	$1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
Reazione E2:	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

## Condizioni S<sub>N</sub>1/E1



Si forma sia il prodotto di sostituzione che di eliminazione

Classe dell'alogenuro alchilico	Prodotti che si ottengono nelle condizioni S <sub>N</sub> 2/E2	Prodotti che si ottengono nelle condizioni S <sub>N</sub> 1/E1
Alogenuro alchilico primario	principalmente sostituzione	non possono subire reazioni di solvolisi S <sub>N</sub> 1/E1
Alogenuro alchilico secondario	sia sostituzione che eliminazione	non possono subire reazioni di solvolisi S <sub>N</sub> 1/E1
Alogenuro alchilico terziario	solo eliminazione	sia sostituzione che eliminazione con la sostituzione favorita

## Competizione $S_N2/E2$ e $S_N1/E1$

alogenuro	$S_N2$	E2	$S_N1$	E1
primario	✓	✓	✗	✗
secondario	✓	✓	✗	✗
terziario	✗	✓	✓	✓

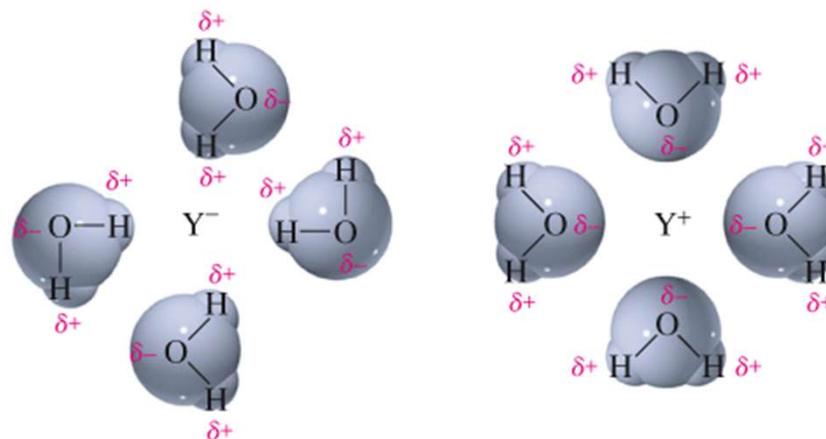
Fattori che determinano se prevale  $S_N2/E2$  o  $S_N1/E1$ :

- ✓ concentrazione del nucleofilo/base
- ✓ reattività del nucleofilo/base

**Caso critico sono gli alogenuri terziari**

## EFFETTO del SOLVENTE

Interazione ione-dipolo tra  
uno ione carico  $-$  e  $\text{H}_2\text{O}$



Interazione ione-dipolo tra  
uno ione carico  $+$  e  $\text{H}_2\text{O}$

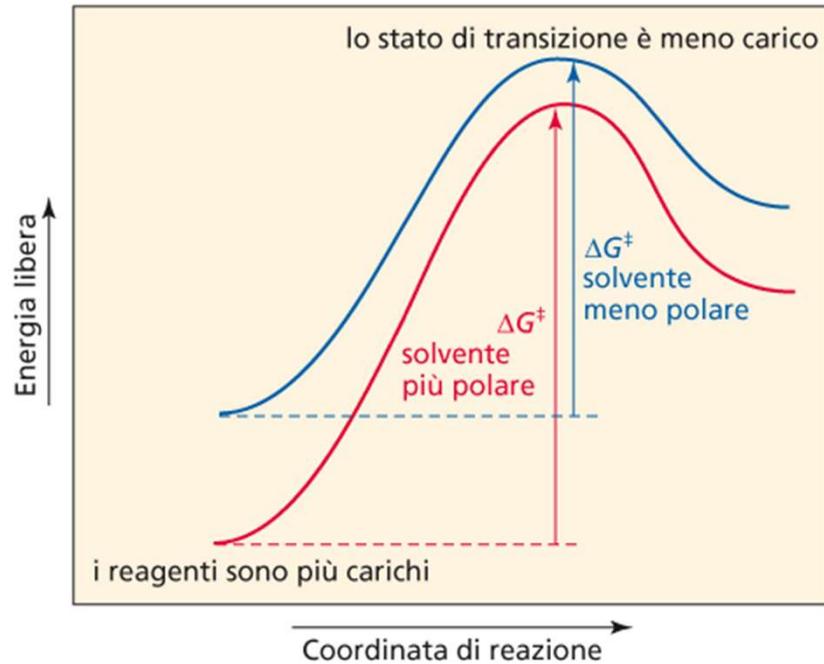
Quando uno ione interagisce con  $\text{H}_2\text{O}$ , la carica NON è localizzata SOLO sullo ione ma si disperde sulle molecole di solvente che lo circondano: **STABILIZZAZIONE della CARICA**

In una reazione  $\text{S}_{\text{N}}1$  il primo stadio è la formazione del carbocatione (si deve rompere un legame, ma non se ne forma un altro):  
**da dove si ricava energia necessaria?**

### SOLVATAZIONE DEGLI IONI

(...ogni interazione ione-dipolo fornisce un piccolo contributo.....ma c'è **EFFETTO ADDITIVO**)

## Influenza del solvente sulla velocità di reazione



*Più elevata o più localizzata è la carica in una molecola, più forti sono le sue interazioni con un solvente polare, e più stabilizzata sarà la carica.*

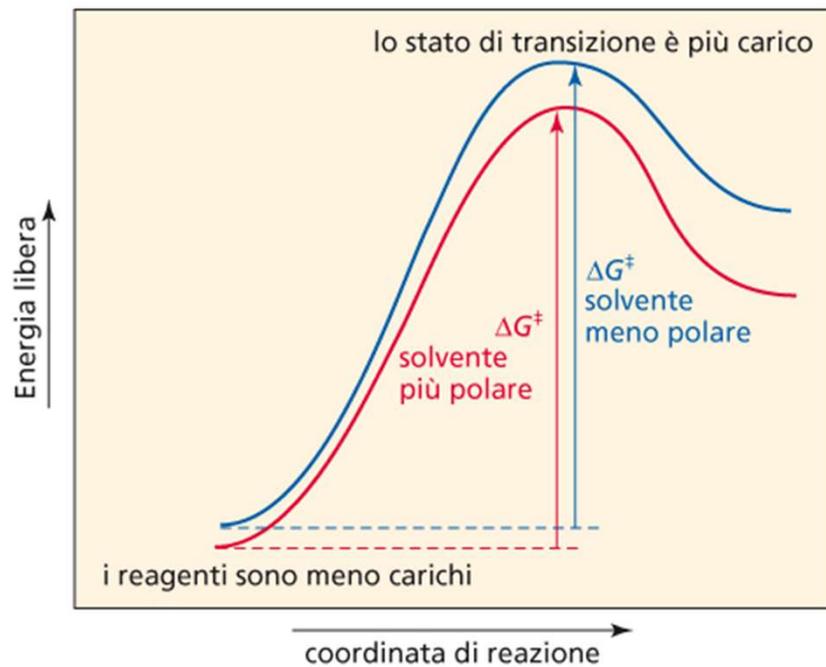
Se la densità di carica è maggiore nei reagenti che nello stato di transizione, un SOLVENTE POLARE STABILIZZA MAGGIORMENTE I REAGENTI

$$\Delta G^\ddagger > \Delta G^\ddagger$$



LA VELOCITÀ DI REAZIONE DIMINUISCE

I reagenti risultano più stabilizzati rispetto allo stato di transizione



Se la densità di carica è maggiore nello stato di transizione che nei reagenti, un SOLVENTE POLARE STABILIZZA MAGGIORMENTE LO STATO DI TRANSIZIONE

$$\Delta G^\ddagger < \Delta G^\ddagger$$



LA VELOCITÀ DI REAZIONE AUMENTA

1. Nel caso di una reazione  $S_N1$  o  $E1$ , la velocità dipende dalla concentrazione dell'alogenuro. Il reagente è una molecola neutra, lo stato di transizione ha densità di carica maggiore dei reagenti



**UN SOLVENTE POLARE IN UNA REAZIONE  $S_N1$  o  $E1$  AUMENTA LA VELOCITÀ DI REAZIONE**

2. La maggior parte delle reazioni  $S_N2$  o  $E2$  avvengono tra un alogenuro e un nucleofilo/base carico. Un solvente polare stabilizzerà il nucleofilo/base carico -. Il nucleofilo viene stabilizzato più dello stato di transizione.

**IN UNA REAZIONE  $S_N2$  o  $E2$  MEGLIO USARE SOLVENTE NON PROTICO (DMSO, DMF)**

non sono donari di legami H quindi non sono efficaci nello stabilizzare il nucleofilo /base

