

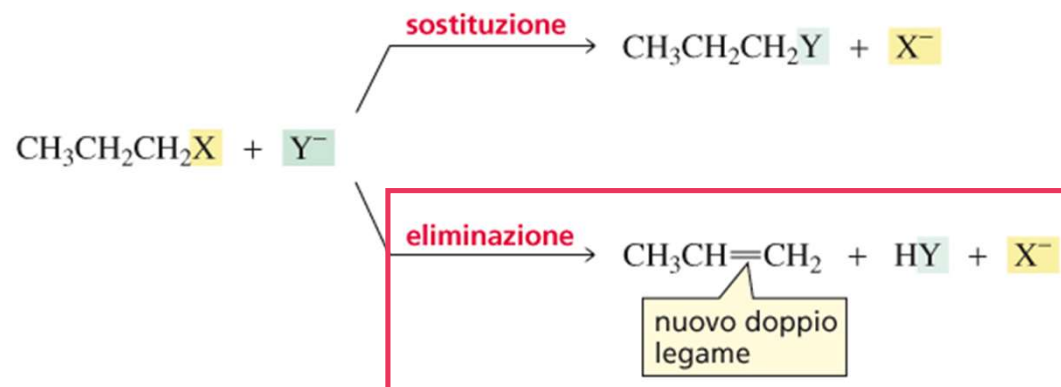
ALOGENURI ALCHILICI

REAZIONI DI ELIMINAZIONE

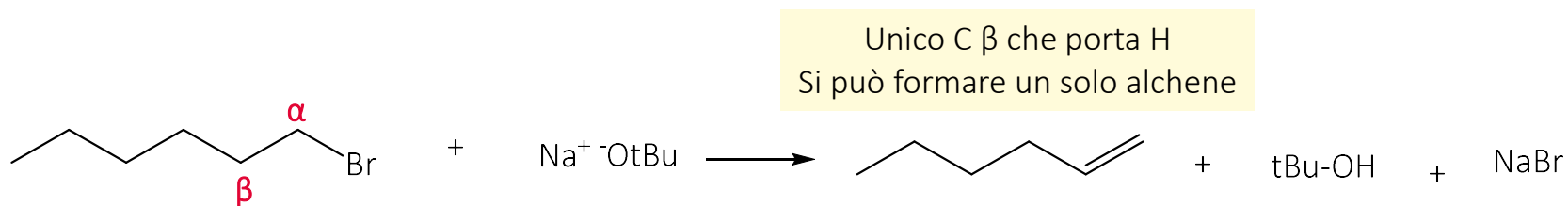
Argomenti trattati:

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

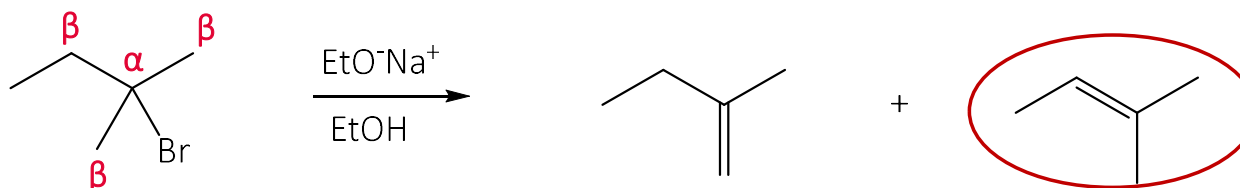
Bruice: cap.8 (paragrafi 7-12)



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

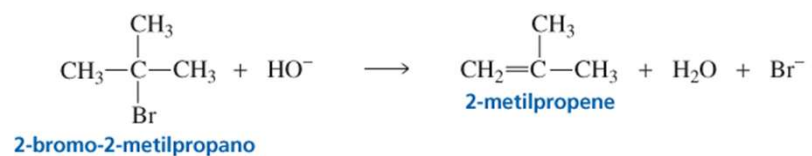


Ci sono più C β, ognuno che porta H
 Si possono formare due alcheni



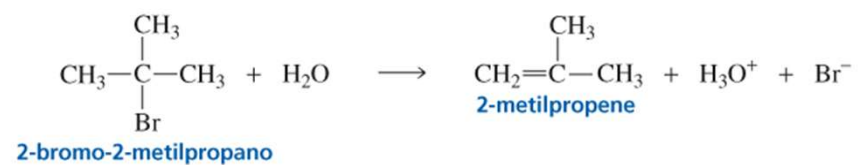
Il prodotto principale è l'alchene più sostituito
 regola di Zaitsev

Reazione E2



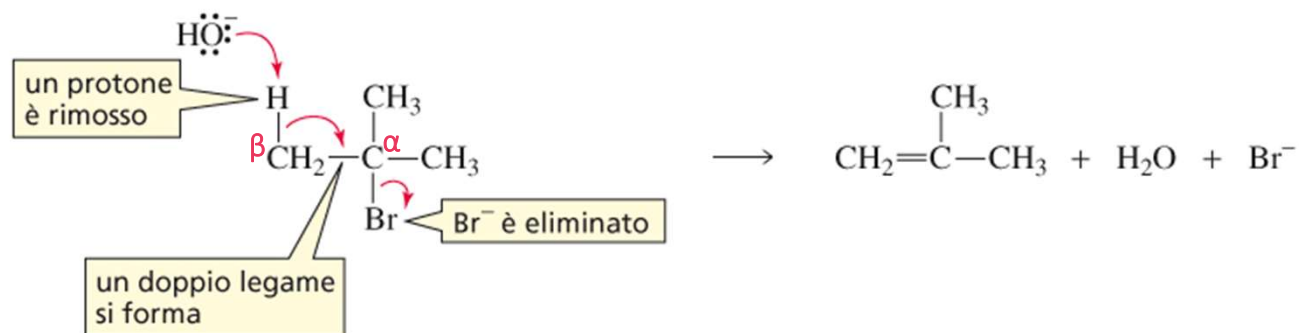
$$v = k [\text{alogenuro alchilico}] [\text{base}]$$

Reazione E1



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

Meccanismo reazione E2



- ✓ la base rimuove H^+ in posizione β
- ✓ 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

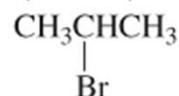
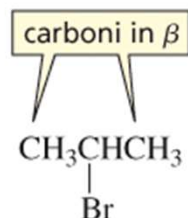


si è formato un **LEGAME π** tra i 2 atomi di C

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**)

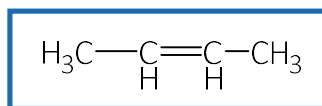
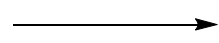
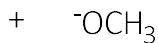
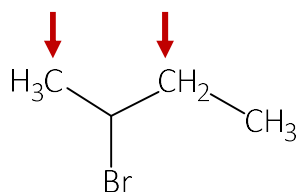
**ALOGENURI ALCHILICI PRIMARI, SECONDARI E TERZIARI POSSONO ESSERE SOGGETTI A REAZIONI E2
PIÙ FORTE È LA BASE, MAGGIORE È LA PROBABILITÀ CHE SI ABBA UN MECCANISMO E2**

i 2 carboni in posizione β sono
IDENTICI

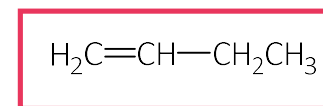


si ottiene un **UNICO** prodotto

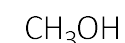
Cosa succede se i 2 C in posizione β sono diversi (strutturalmente)?



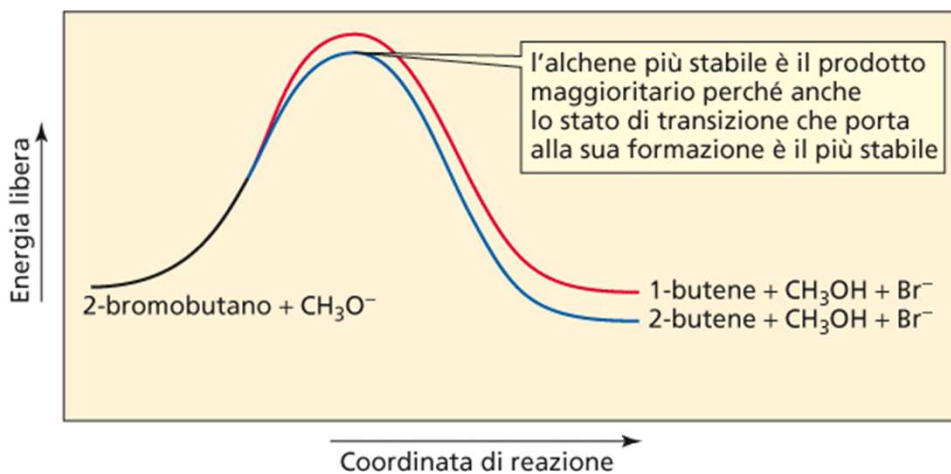
80%



20%



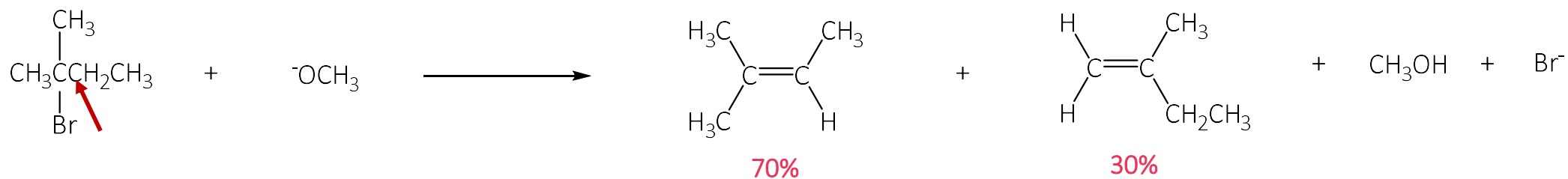
reazione E2



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



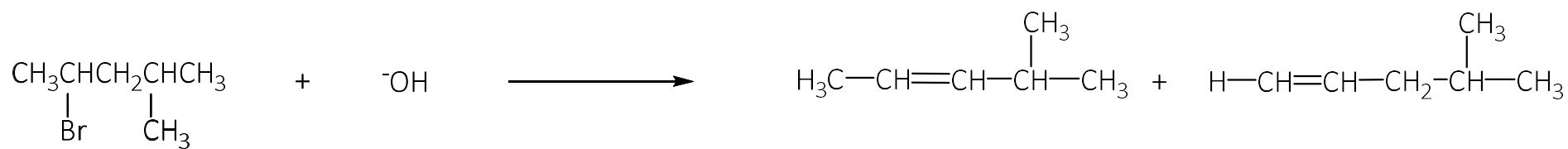
Le reazioni di eliminazione sono **REGIOSELETTIVE**



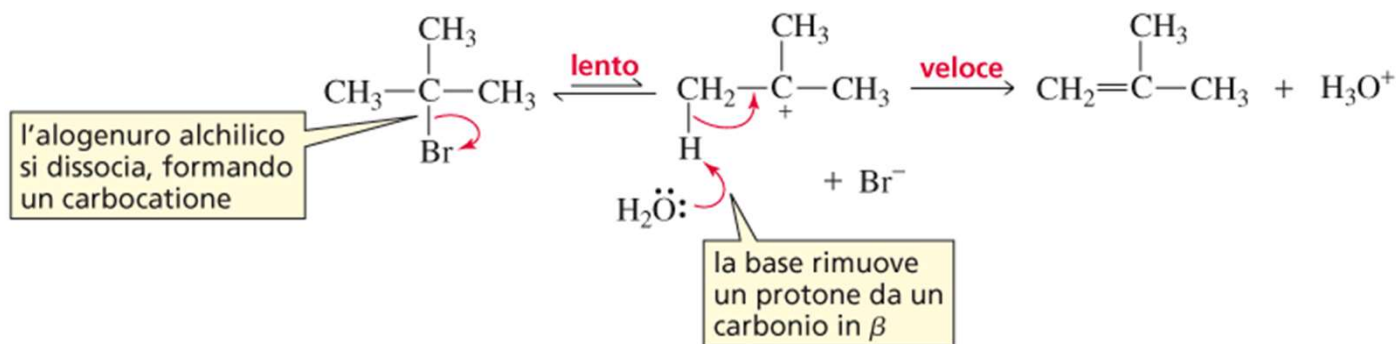
Il prodotto FAVORITO è l'ALCHENE PIÙ SOSTITUITO

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

Esempio



Meccanismo reazione E1



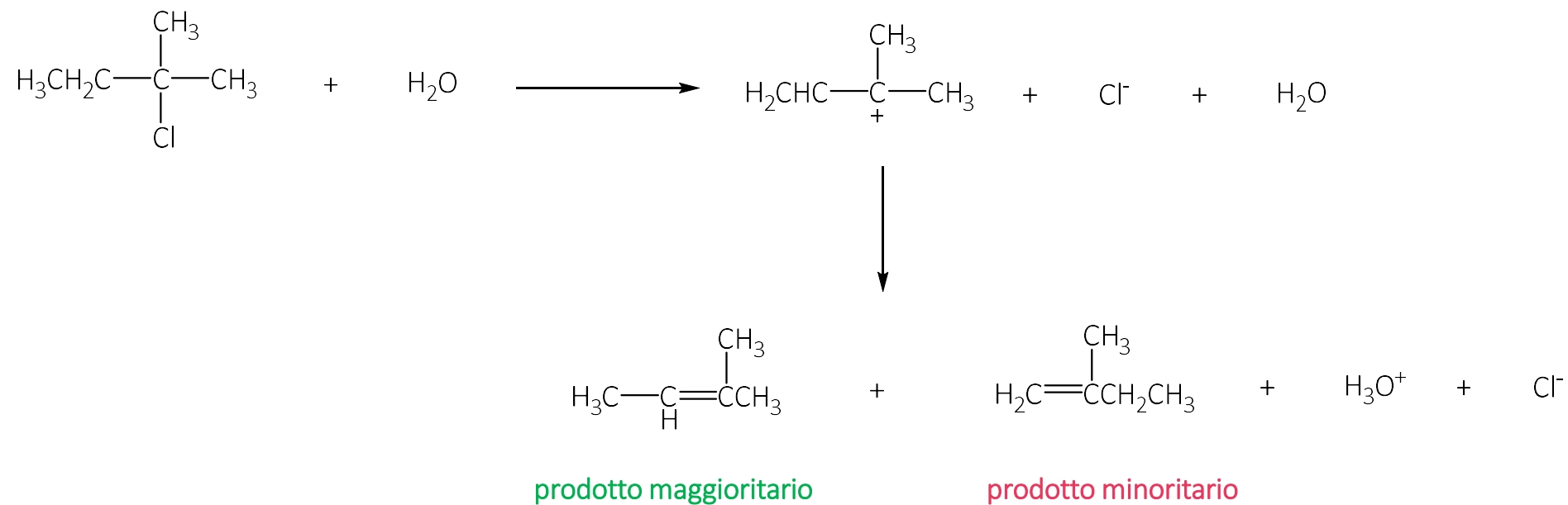
- ✓ l'alogenuro alchilico si dissocia formando carbocatione
- ✓ La base forma il prodotto di eliminazione rimuovendo H^+ in posizione β



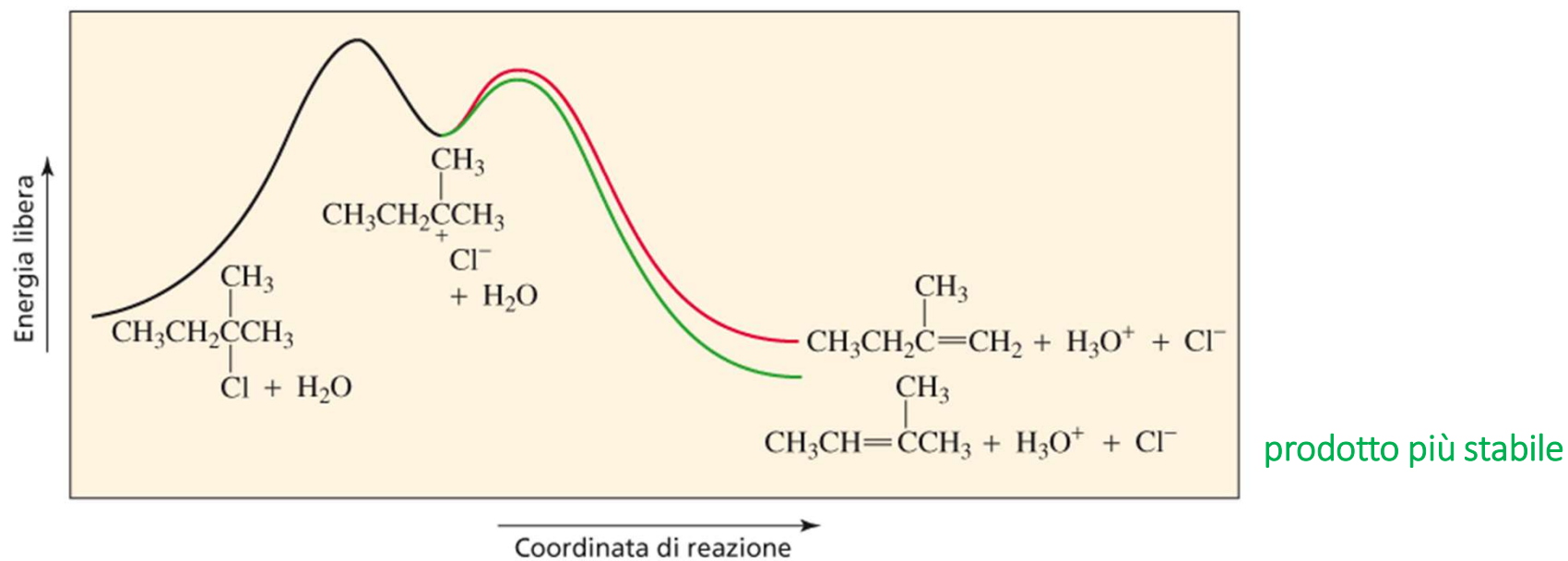
La velocità dipende da quanto facilmente si stacca il gruppo uscente e quanto facilmente si forma il carbocatione

SOLO ALOGENURI TERZIARI POSSONO ESSERE SOGGETTI A REAZIONI E1

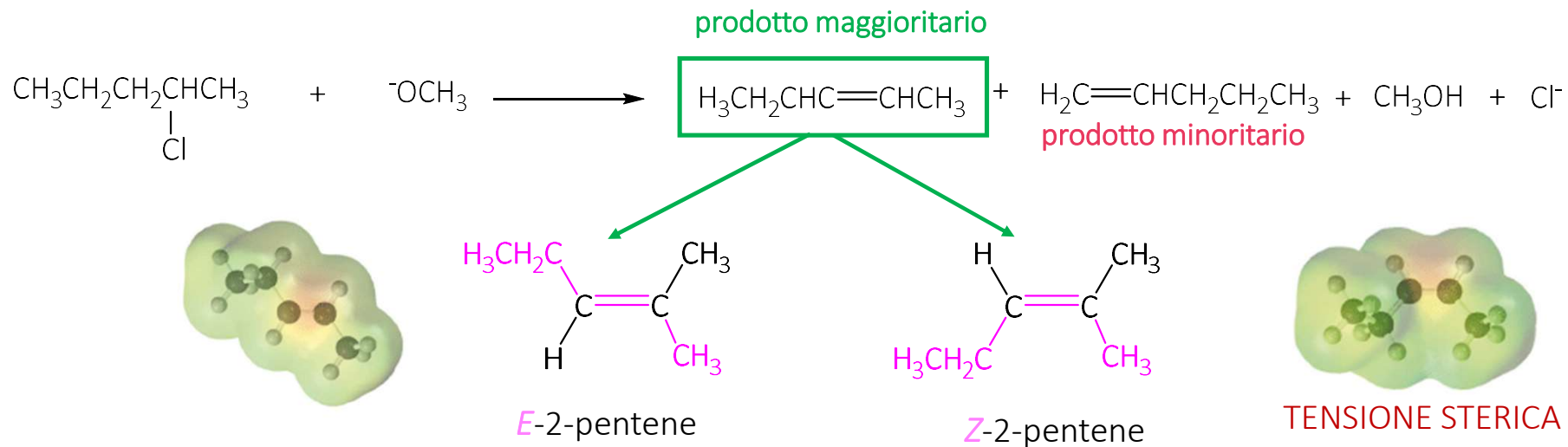
Cosa succede se la reazione di eliminazione procede con meccanismo E1?



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



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

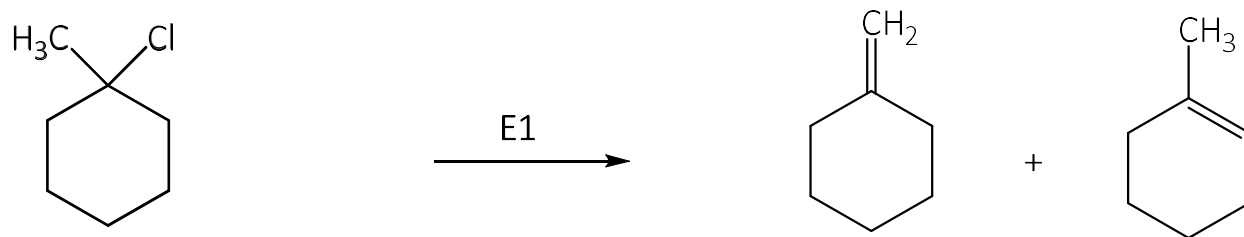
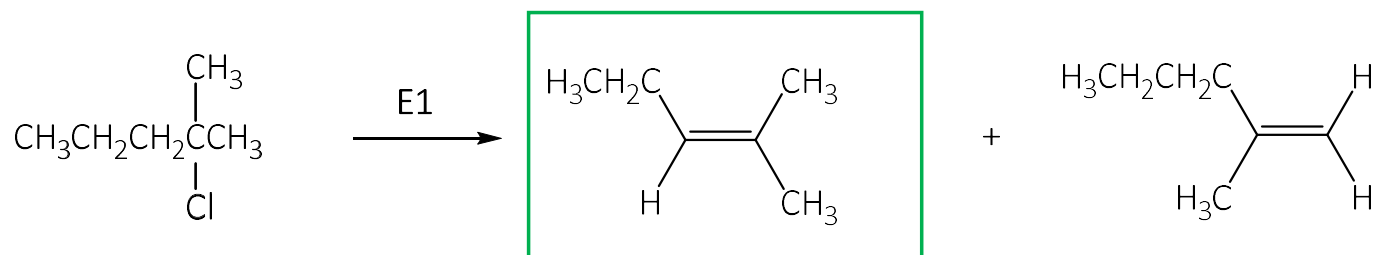


Le reazioni di eliminazione sono **STEREOSELETTIVE**

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

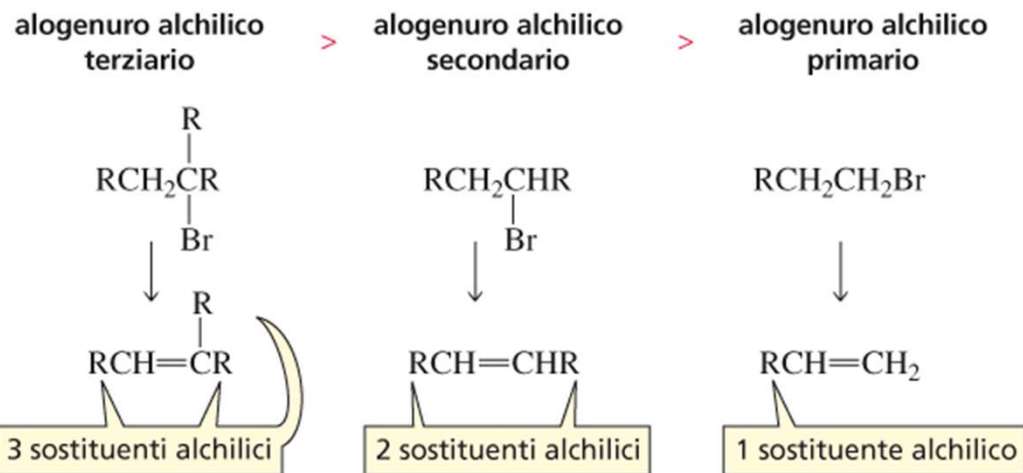
Esempio

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

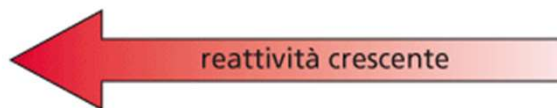
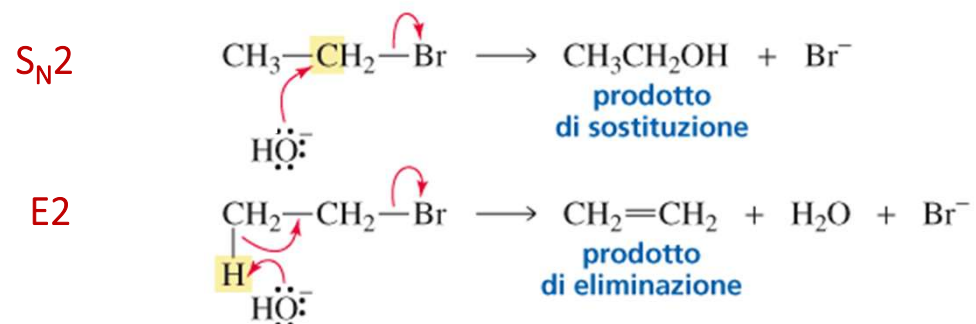


TABELLA 7.6 Sommario dei confronti tra le reazioni E1 e E2 degli alogenuri alchilici

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

Condizioni S_N2/E2

Le reazioni S_N2/E2 sono in competizione



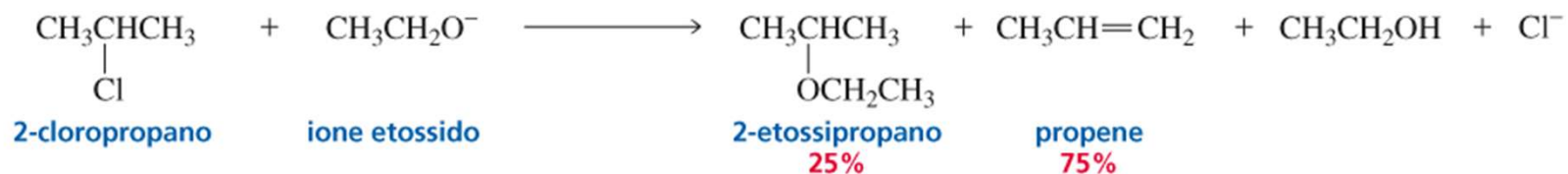
alogenuri primari



La posizione α è priva di ostacoli quindi più reattiva verso S_N2

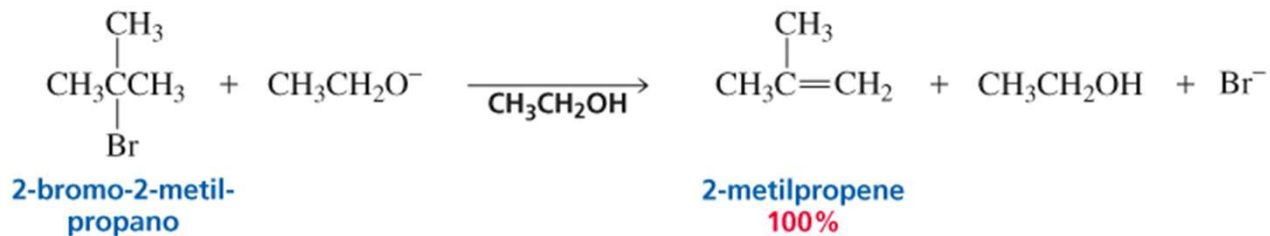
Con alogenuri primari la reazione di sostituzione vince la competizione

alogenuri secondari



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

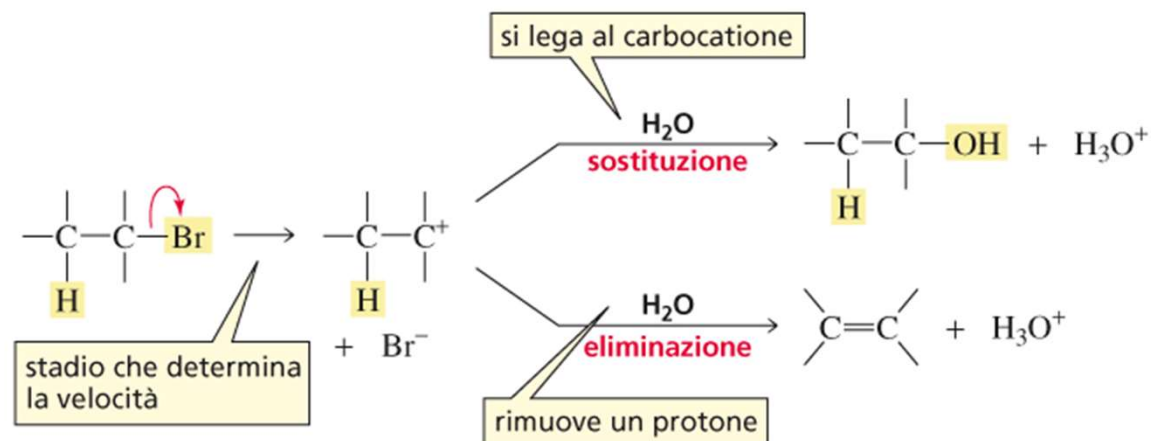
alogenuri terziari



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_N1/E1



Si forma sia il prodotto di sostituzione che di eliminazione

Classe dell'alogenuro alchilico	Prodotti che si ottengono nelle condizioni S _N 2/E2	Prodotti che si ottengono nelle condizioni S _N 1/E1
Alogenuro alchilico primario	principalmente sostituzione	non possono subire reazioni di solvolisi S _N 1/E1
Alogenuro alchilico secondario	sia sostituzione che eliminazione	non possono subire reazioni di solvolisi S _N 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	✗	✓	✓	✓

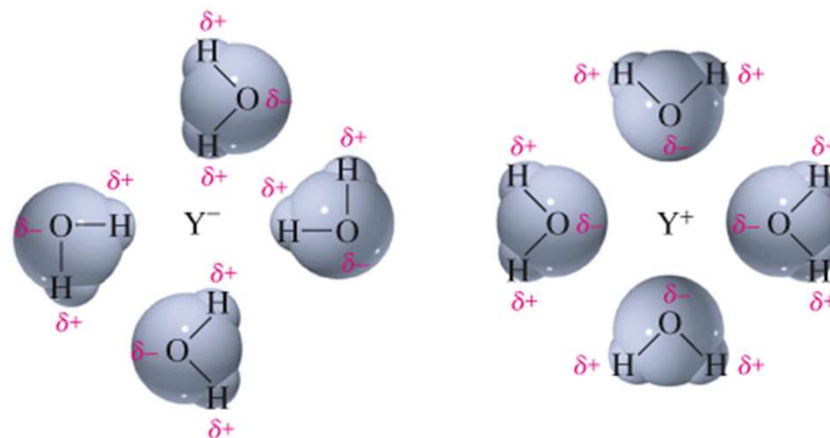
Fattori che determinano se prevale $S_N2/E2$ o $S_N1/E1$:

- ✓ 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 H_2O



Interazione ione-dipolo tra
uno ione carico $+$ e H_2O

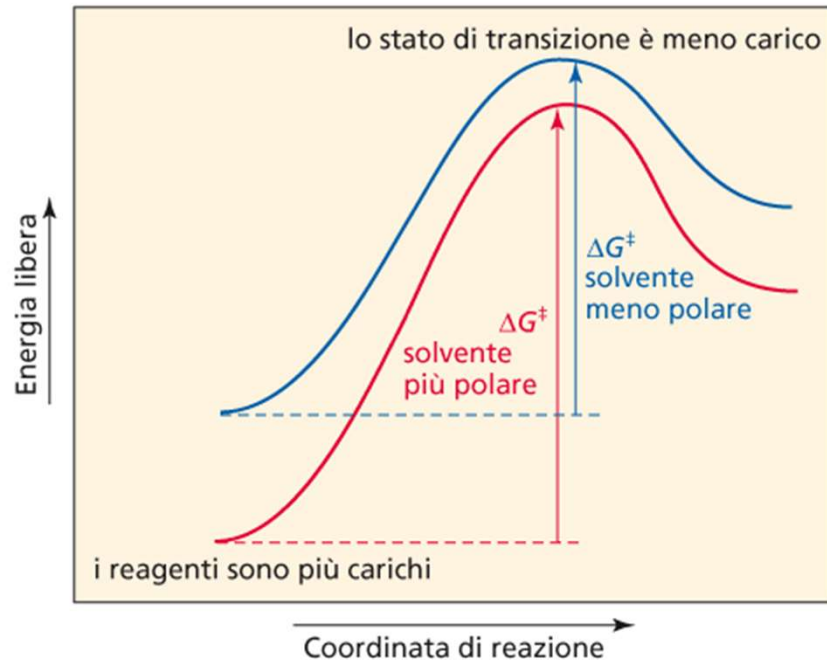
Quando uno ione interagisce con H_2O , la carica NON è localizzata SOLO sullo ione ma si disperde sulle molecole di solvente che lo circondano: **STABILIZZAZIONE della CARICA**

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.

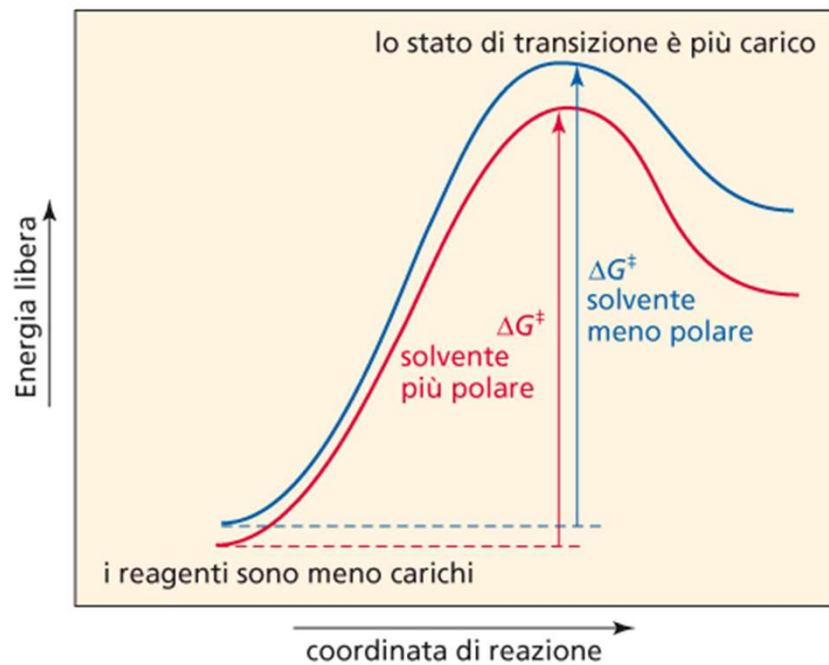
Se la densità di carica è maggiore nei reagenti che nello stato di transizione, un SOLVENTE POLARE STABILIZZA MAGGIORMENTE I REAGENTI

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



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

