

Alogenuri alchilici e arilici

Derivano formalmente da un alcano in cui un idrogeno è stato sostituito da un alogeno, il quale quindi è legato ad un C sp³

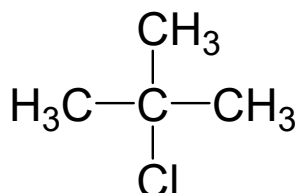
R-X dove X= F, Cl, Br, I il legame è polarizzato $\delta^+ \delta^-$


IUPAC Il nome dell'alcano è preceduto dal nome dell'alogeno

CH₃Cl clorometano o cloruro di metile

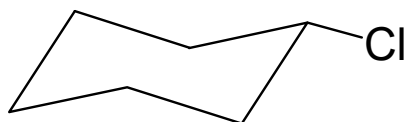
CH₃CH₂Cl cloroetano o cloruro di etile **alogenuro 1°**

 2-cloropropano o cloruro di isopropile
alogenuro 2°

 2-cloro-2-metilpropano o cloruro di *terz*-butile **alogenuro 3°**

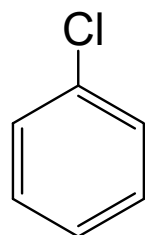
CHCl₃ triclorometano o **cloroformio**

CCl₄ tetraclorometano o **tetracloruro di carbonio**



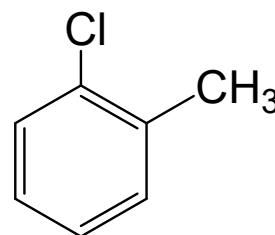
clorocicloesano

Alogenuri Arilici



clorobenzene

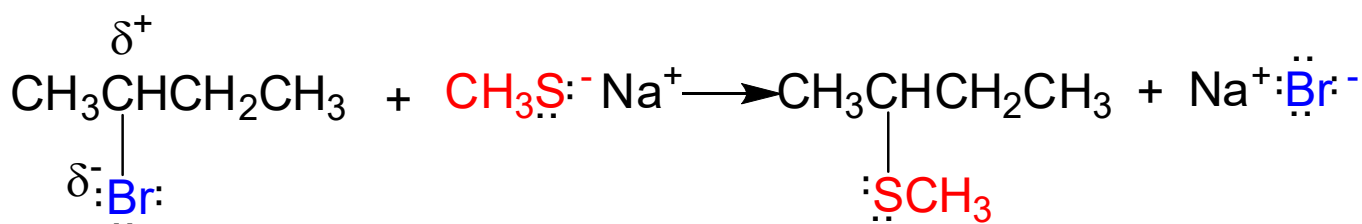
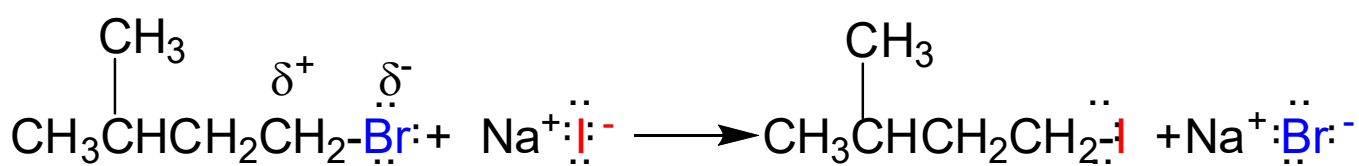
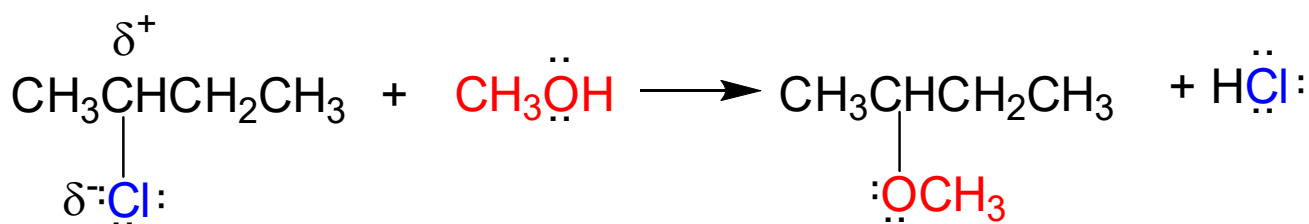
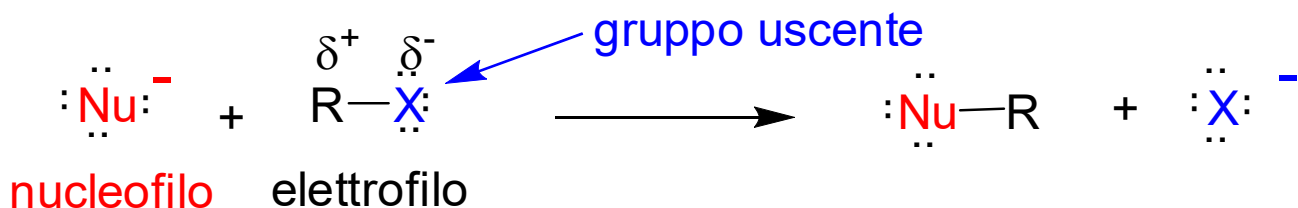
Ar-Cl



orto-cloro-metil-benzene

Sostituzione nucleofila alifatica

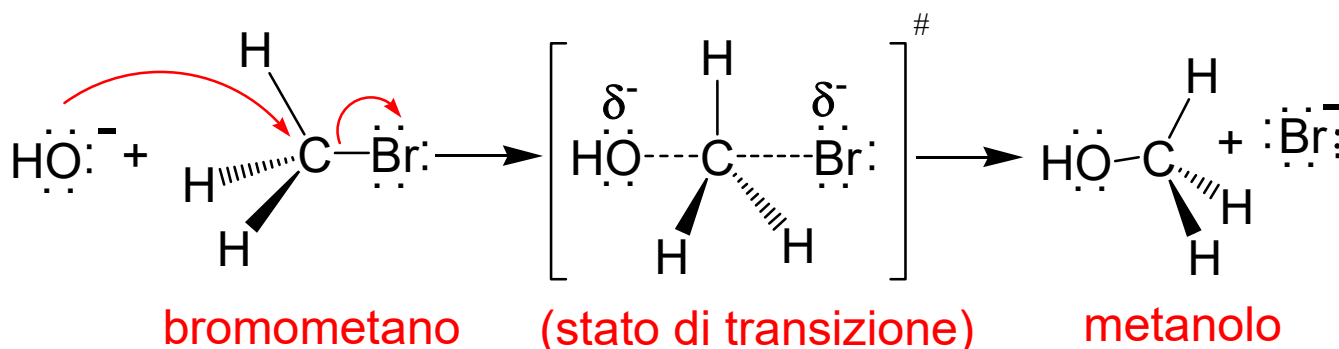
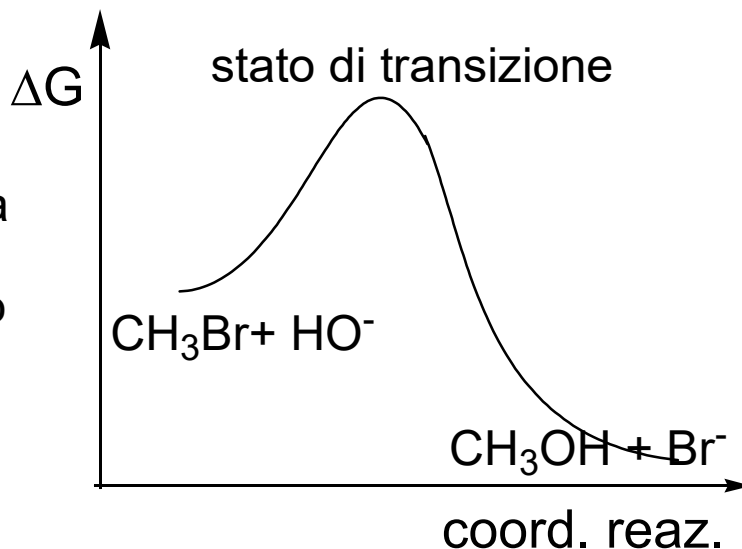
Il **substrato** svolge il ruolo di **elettrofilo**, mentre il **reagente** svolge quello di **nucleofilo**



Meccanismi della sostituzione nucleofila alifatica

Meccanismo S_N2 = Sostituzione Nucleofila Bimolecolare

Meccanismo concertato, senza intermedi, con un solo stato di transizione nella cui struttura sono presenti sia la molecola di substrato che quella del nucleofilo (bimolecolare)



$v = k[CH_3Br][HO^-]$ significa che se aumento $[CH_3Br]$ e/o $[HO^-]$ aumenta v

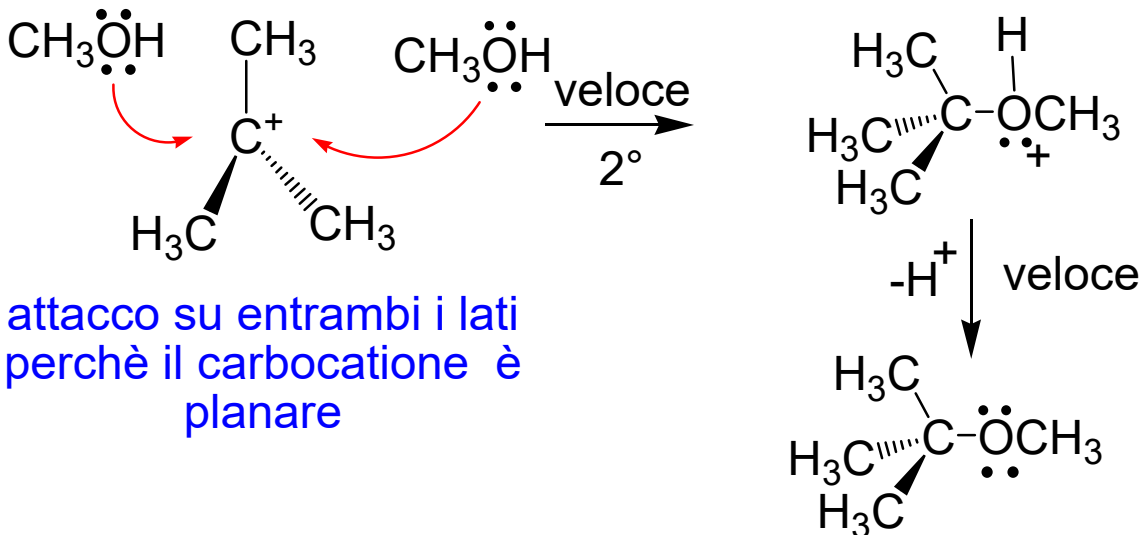
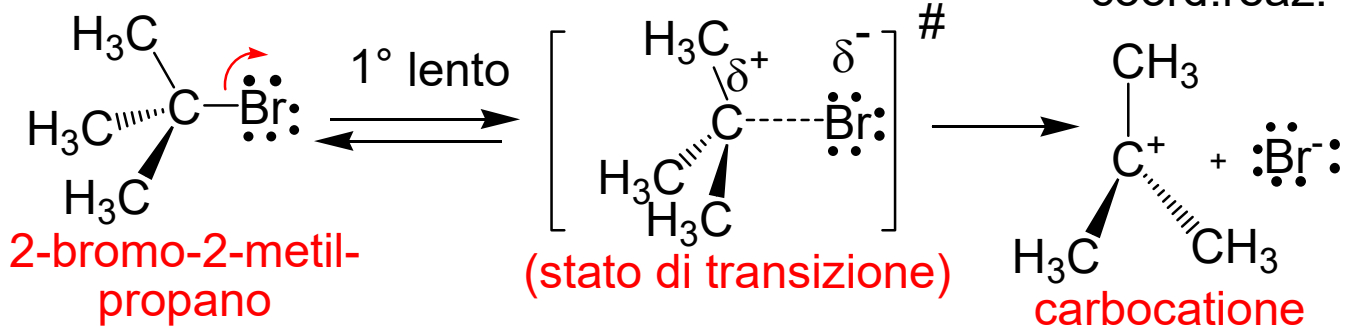
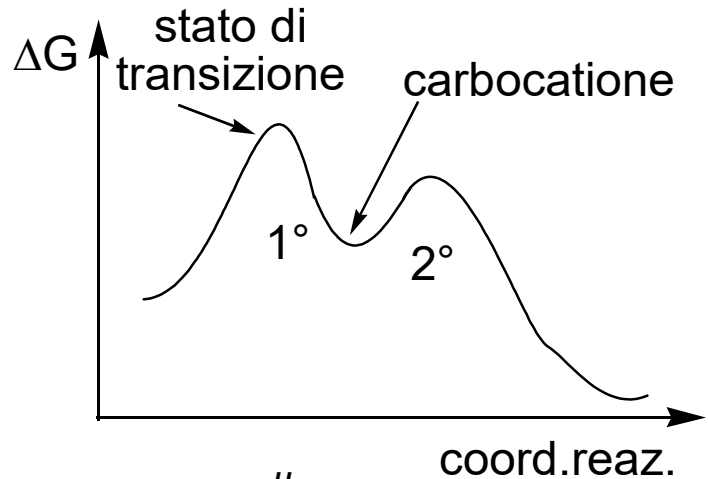
L'attacco del nucleofilo avviene dal lato opposto del gruppo uscente. Questo comporta un'**inversione di configurazione** se il carbonio che subisce l'attacco è chirale

Se il carbonio del reagente ha configurazione **R**, quello del prodotto **non è detto** che abbia configurazione **S**, perchè i descrittori dipendono dalla priorità dei gruppi. Se il reagente è levogiro **non è detto** che il prodotto sia destrogiro, questo è un dato solo sperimentale e che non si può prevedere

Meccanismi della sostituzione nucleofila alifatica

Meccanismo S_N1 = Sostituzione Nucleofila monomolecolare

Meccanismo a stadi, nel 1° stadio, lento, si forma il carbocatione come intermedio attraverso uno stato di transizione a cui partecipa solo la molecola di substrato (monomolecolare)

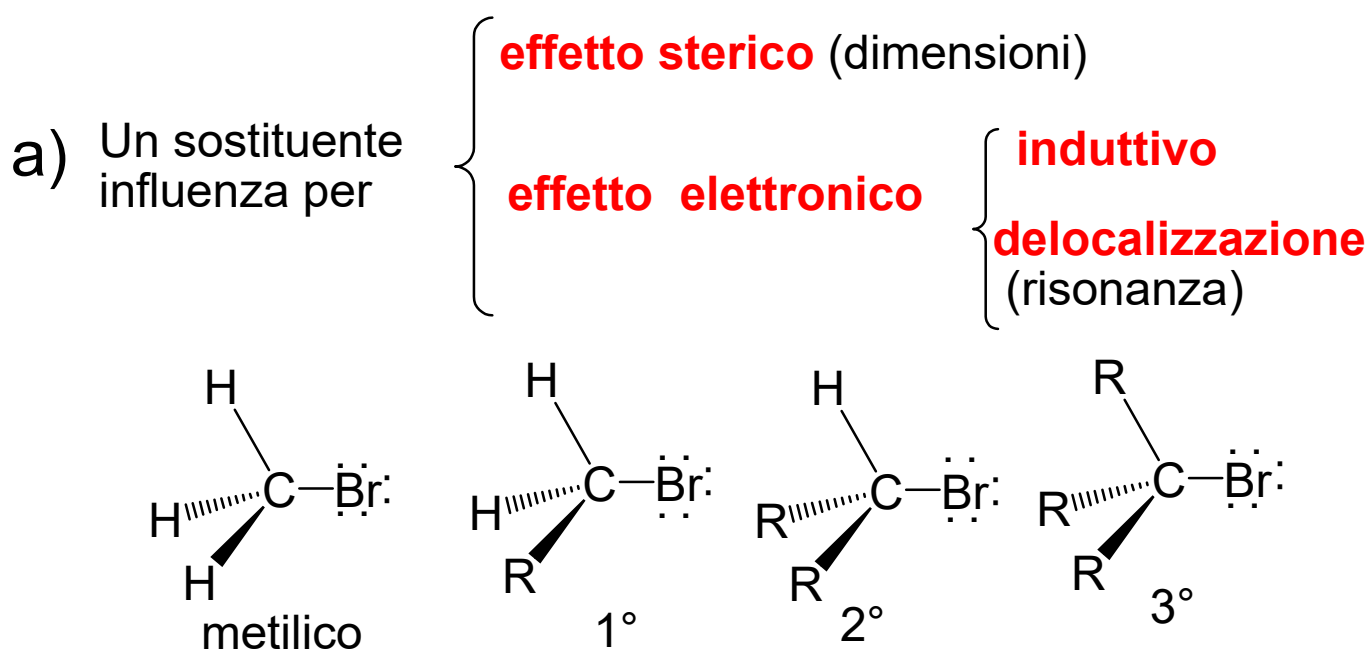


$v = k[\text{CH}_3\text{Br}]$, cioè la velocità dipende solo da $[\text{CH}_3\text{Br}]$. Poichè l'attacco è sui due lati, se il carbonio è chirale, si forma una miscela racemica.

Fattori che influenzano i meccanismi di sostituzione nucleofila alifatica

- a) struttura del substrato: effetto del sostituito
- b) natura del nucleofilo
- c) natura del gruppo uscente
- d) solvente

Poichè gli effetti sono sulla velocità di reazione, bisogna analizzare esclusivamente come giocano i vari fattori sulla **stabilità relativa dello S.T. rispetto ai reagenti**



S_N2 velocità di reazione **diminuisce** → **per effetto sterico**

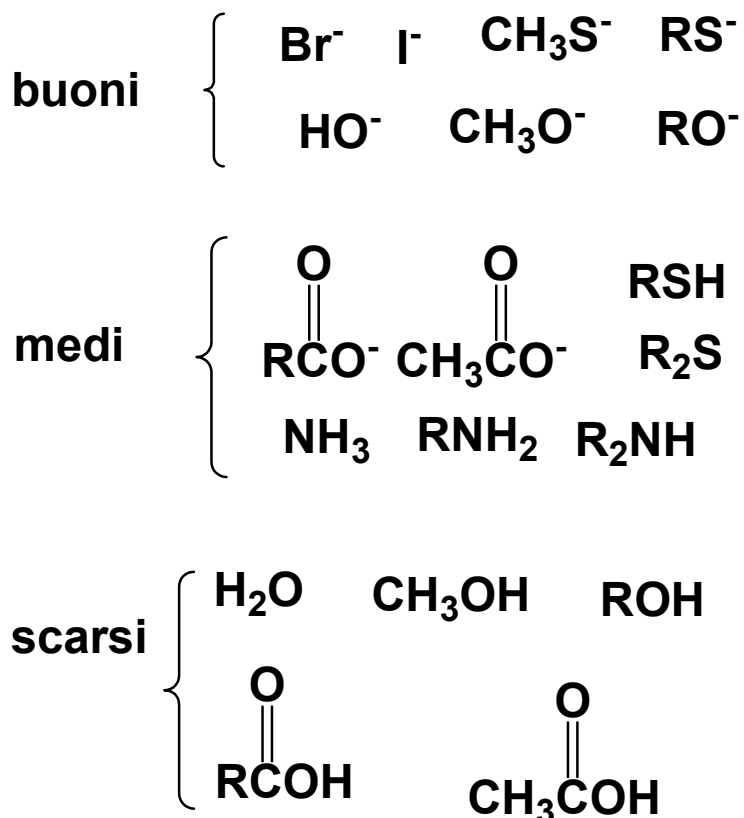
S_N1 velocità di reazione **aumenta** → **per effetto sterico ed elettronico**

S_N2 favorita per alogenuri alchilici di tipo metilico o 1°
 S_N1 favorita per alogenuri alchilici di tipo 3°

Fattori che influenzano i meccanismi di sostituzione nucleofila alifatica

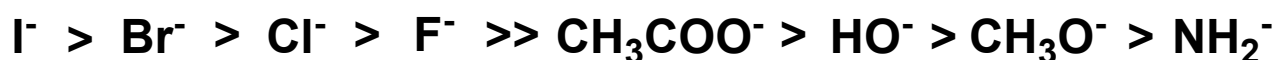
b) natura del nucleofilo

Quanto migliore è il nucleofilo, tanto più favorita è la S_N2



c) gruppo uscente

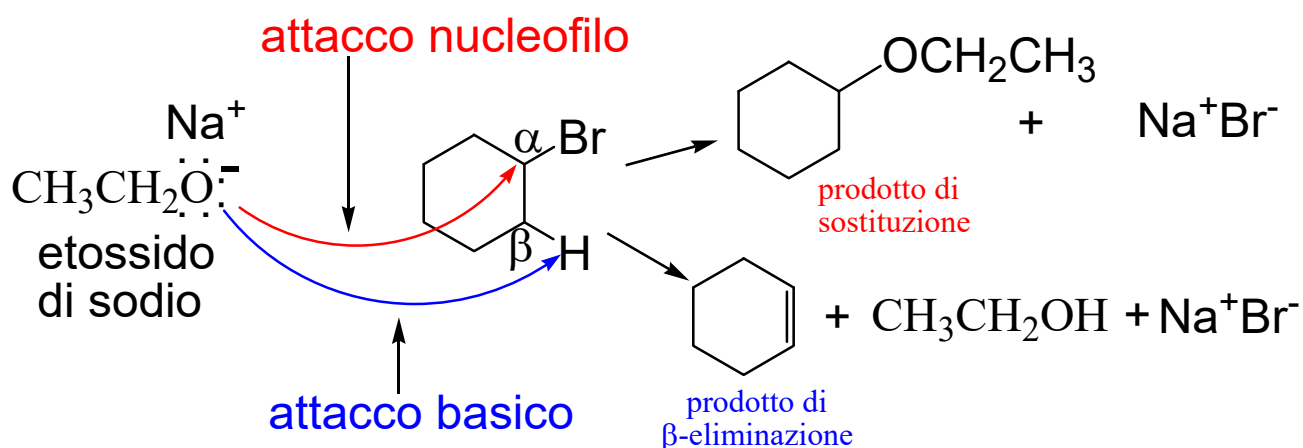
Un gruppo uscente quando esce sviluppa una carica negativa. Quindi quanto meglio sopporta la carica negativa tanto più è stabile e tanto più è un buon gruppo uscente. Questo accade per quegli anioni che sono le basi coniugate degli acidi forti



Quanto migliore è il gruppo uscente, tanto più favorita è la S_N2 e soprattutto la S_N1

Reazioni di β -Eliminazione

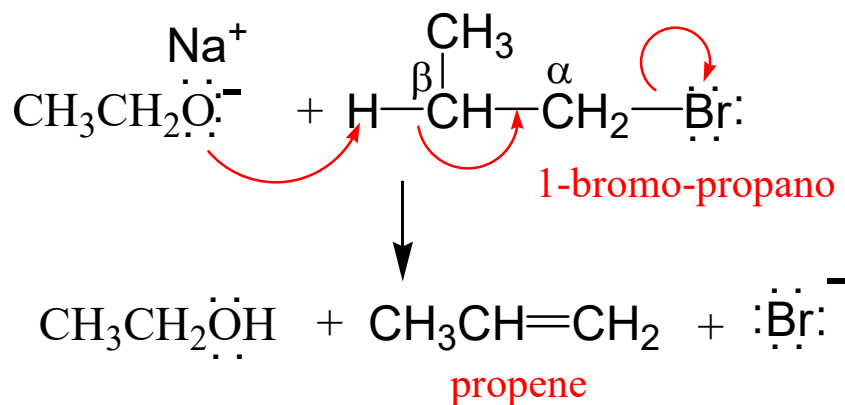
Poichè un **nucleofilo è anche una base di Brønsted**, se la molecola possiede un idrogeno sul carbonio (β) adiacente al carbonio (α) che porta il gruppo uscente può aversi una **β -eliminazione** che porterà ad un alchene. Quindi la sostituzione spesso compete con la β -eliminazione



L'attacco basico è sull'idrogeno, l'attacco nucleofilo sul carbonio

Meccanismo E_2

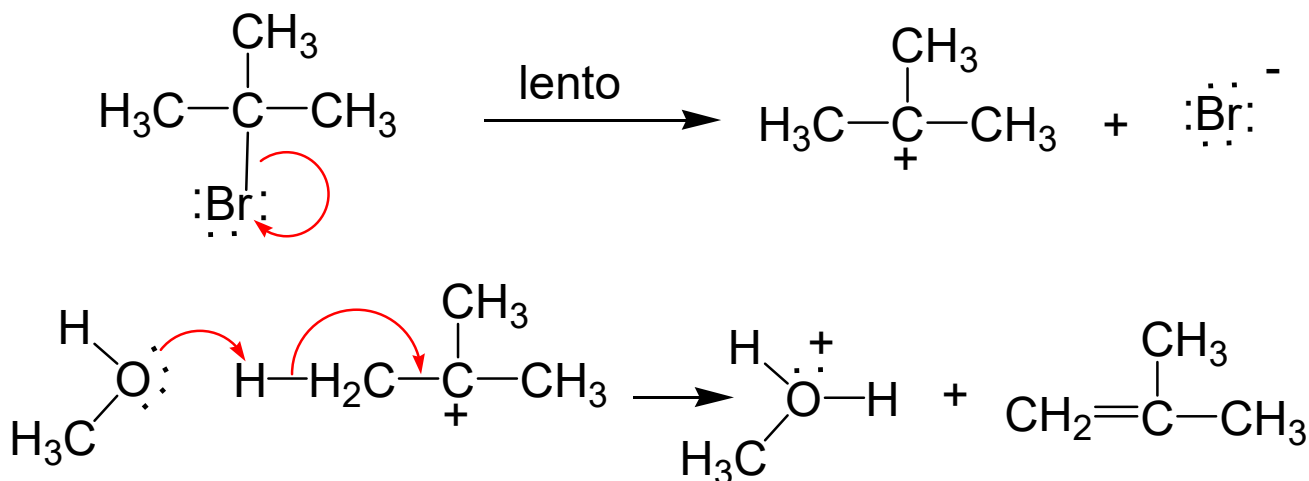
Meccanismo bimolecolare, concertato, avviene in un unico stadio senza intermedi. Favorito da basi forti.



La rottura e la formazione dei legami sono sincroni

Meccanismo E₁

Meccanismo a stadi, il 1° stadio è lo stesso della SN₁, quindi l'intermedio è il carbocatione. E' favorito dalle basi deboli



Il solvente (base debole), nel 2° stadio, accetta un protone dal carbocatione e si ottiene l'alchene

Nel caso in cui si possono ottenere due alcheni regioisomeri (isomeri costituzionali), sia con la E₂ che con la E₁, si forma di solito l'isomero che ha il maggior numero di sostituenti sul doppio legame

